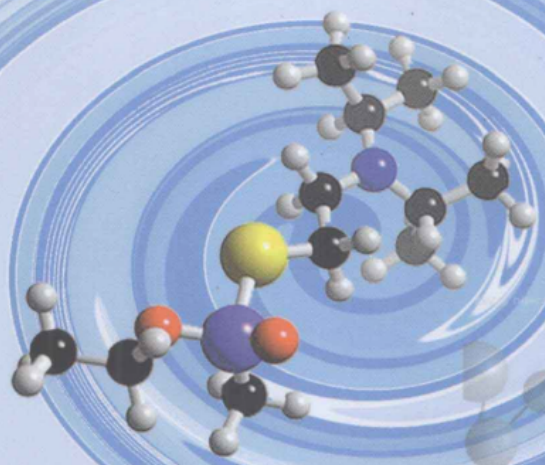
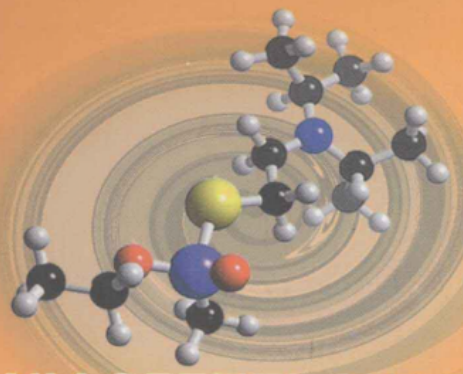
小分子瓜尔胶压裂液技术

雷 群 丁云宏 管保山 主编

XIAOFENZI GUAERJIAO YALIEYE JISHU

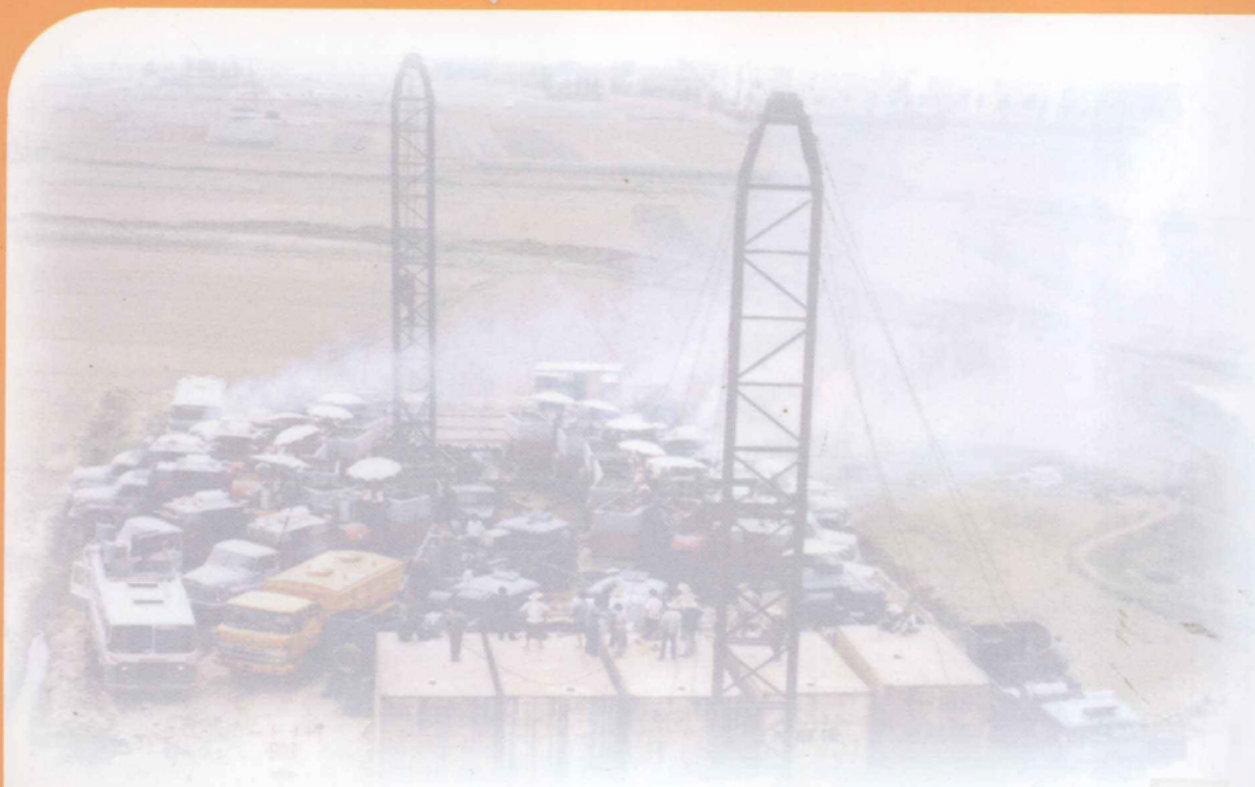


石油工业出版社



XIAOFENZI GUAERJIAO YALIEYE JISHU

责任编辑：李　中
封面设计：赛维钰
责任校对：李适芝



ISBN 978-7-5021-8376-9
9 787502 183769 >
定价：65.00 元

小分子瓜尔胶压裂液技术

雷　群　丁云宏　管保山　主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书分析了国内外压裂技术现状，多种压裂技术及压裂机理，在此基础上提出了小分子瓜尔胶压裂液技术，介绍了小分子瓜尔胶压裂液体系实验研究、现场试验及配套措施。

本书适合从事油气田储层改造的研究人员、技术人员及管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

小分子瓜尔胶压裂液技术/雷群等主编.
北京:石油工业出版社,2011.5
ISBN 978-7-5021-8376-9

Ⅰ.小…
Ⅱ.雷…
Ⅲ.压裂液-技术
Ⅳ.TE357.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 059817 号

出版发行:石油工业出版社
(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)
网 址:www.petropub.com.cn
编辑部:(010)64523562 发行部:(010)64523620
经 销:全国新华书店
印 刷:北京中石油报印刷厂

2011 年 5 月第 1 版 2011 年 5 月第 1 次印刷
787×1092 毫米 开本:1/16 印张:10
字数:173 千字

定价:65.00 元
(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)
版权所有,翻印必究

《小分子瓜尔胶压裂液技术》

编　委　会

主　编： 雷　群　丁云宏　管保山

委　员： 李静群　赵振峰　孙　虎　胥　云　伊向艺

卢拥军　汪义发　梅晓丹　周晓群　刘　静

何智武　陆红军　刘国梁　谢　旋　刘　萍

梁　利　王丽伟　王　欣　刘玉婷　邱晓惠

王海燕　崔伟香　薛延萍

前　言

伴随着越来越多的低渗透油气藏的发现，开发先进、成熟、适应、配套的储层改造技术至关重要。由于低渗透油气藏储层的特殊性，其渗流特征与中、高渗透性储层的渗流特征明显不同，低渗透多孔介质中的流体渗流存在着启动压力，渗流阻力大，且呈非线性流动特征，再加上低渗透储层非均质性强，存在应力敏感性等难点，导致单井产量低，稳产难度大，驱替效率低，从而大大地增加了低渗透油气藏的开采难度。

水力压裂已成为低渗透油气藏的最主要增产技术手段，而压裂液是压裂成功的关键因素之一，其性能的好坏直接影响压裂技术的施工质量和效果，因此压裂液应具备良好的携砂性能、较小的摩阻，较低的滤失系数，良好的配伍性，在完成施工后能迅速破胶，并且压裂液返排后在地层残留物质少，现场易操作，成本低廉。实验研究表明，低渗透储层的开发对于压裂液要求更高，压裂液破胶不彻底及破胶液中的黏滞阻力和大分子物质是造成低渗透储层伤害的主要因素之一，它严重地影响了水力压裂的效果。因此，低渗透油藏压裂改造需要针对储层特点，开展与储层相适应的压裂工艺配套技术研究，主要包括储层特征分析、压裂工艺参数优化、支撑剂性能评价、储层伤害机理及低伤害压裂液体系开发等。

众所周知，水基压裂液通常包含主剂和添加剂，目前国内外主剂主要是由瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶、羧甲基羟丙基瓜尔胶等，添加剂有交联剂、破胶剂、黏土稳定剂和表面活性剂等。本书针对长庆西峰油田低渗透储层特征，在调研了国内外低渗透储层压裂工艺和液体技术的发展现状和新进展的基础上，通过几年的室内研究和现场实践，成功研发了小分子瓜尔胶 CJ2—3，其相对分子质量为 3.86×10^5 ~ 5.93×10^5（常规瓜尔胶相对分子质量一般在 2.0×10^6 ~ 4.0×10^6），并形成了小分子瓜尔胶压裂液体系，该体系以分子缔合的形式形成网络结构，具有良好的黏弹特性和造缝携砂能力，与地层水配伍性良好。该体系在现场进行了工艺配套试验推广，形成了西峰油田压裂工艺配套技术，通过应用取得了较好的改造效果，达到了最大限度提高单井产量、油藏开发水平及经济效益的目的。本研究同时研发了相配套的压裂液可回收试验装置，利用返排的压裂液进行重复应用，在现场可以减少配液用水，并且也能降低对压裂液残液的处理费用，达到节能减排的目的，在减少污染保护环境方面也起到一定的作用。另研发了与低浓度压裂液体系相配套的高效生物酶破胶剂 GLZ－1，其 pH 值适用范围在 6 ~ 9、温度适用范围 40 ~

90℃,且与压裂液其他添加剂配伍性好,具有破胶降解作用,持续时间长,破胶液更彻底,破胶液相对分子质量小,残渣含量更低的特点。同时可使稠化剂浓度下降幅度达到25%~35%,该压裂液体系具有较好的流变特性,易破胶,安全、环保、低成本和低伤害等优点;保证了体系的性能及现场压裂施工的效果,推动了压裂技术进步。

小分子压裂液现场应用百余口井,单井平均试油产量为27.6m^3/d,生物酶破胶剂现场应用50口井次,平均产量22.1m^3/d,取得了较好的改造效果,为西峰油田的有效开发做出了显著贡献。

笔　者

2010年11月

目　录

1　概述 …… (1)

1.1　整体优化压裂技术 …… (1)

1.2　开发压裂技术 …… (2)

1.3　大型压裂技术 …… (3)

1.4　直井连续分层压裂技术 …… (3)

1.5　水平井多簇射孔多段压裂技术 …… (4)

1.6　裂缝诊断技术 …… (4)

1.7　清洁压裂技术 …… (5)

2　压裂液伤害机理研究 …… (15)

2.1　压裂液水锁伤害研究 …… (16)

2.2　压裂液滤液引起的微粒运移研究 …… (18)

2.3　压裂液残渣伤害微观研究 …… (19)

2.4　压裂液与储层配伍性研究 …… (20)

2.5　加砂模型实验 …… (20)

2.6　“核磁共振 + 岩心流动实验”试验方法 …… (20)

2.7　压裂液残渣对导流能力的伤害 …… (26)

2.8　压裂液残胶对导流能力的伤害 …… (27)

3　CJ2 -3 小分子瓜尔胶压裂液体系的研制 …… (29)

3.1　小分子压裂液技术 …… (29)

3.2　小分子瓜尔胶的由来 …… (33)

3.3　小分子稠化剂的研制和交联机理 …… (34)

3.4　小分子稠化剂相对分子质量的测试 …… (40)

3.5　配方体系研究 …… (44)

3.6　配方体系的性能评价 …… (48)

4　小分子瓜尔胶压裂液体系现场实践及配套技术 …… (58)

4.1　西峰油田长 8 油藏压前储层综合评价 …… (58)

4.2　小分子压裂液体系现场应用及配套技术 …… (67)

5　生物酶破胶技术研究 …… (87)

5.1　稠化剂的选择 …… (87)

5.2　交联剂选择 …… (88)

5.3 压裂液破胶技术 …… (88)
5.4 破胶剂选择 …… (97)
5.5 低浓度压裂液体系性能评价 …… (128)
5.6 高效生物酶破胶剂(GLZ-1)现场实施效果 …… (138)
参考文献 …… (144)

1 概　　述

压裂技术从1947年开始迄今已有60多年的历史，就技术而言，已成为一项成熟的、有效的工程技术，作为公认的有效改造储层的措施之一，已经越来越受到人们的重视，并已在世界范围内得到广泛的应用。

近年来，低渗透油气藏在勘探开发中所占比例越来越高，储量和产量均已达到30%以上并呈逐年上升态势，而新增油气产能中，低渗透已达到60%以上，因此，低渗透油气藏开发已经举足轻重。而低渗透油气藏最大的一个特点是，自然产能偏低，不经过改造基本无产能。以压裂酸化为重点的增产改造工艺技术在低渗透油田开发中发挥了重要作用，并相继形成了开发压裂技术、分层改造技术、重复压裂技术、水平井分段压裂酸化技术等，低渗透油藏压裂改造在油田的开发生产过程中已发挥了重要的增产、稳产作用，使许多原本不具备经济开发价值的油藏获得了有效开发。但随着勘探与开发进程的深入，压裂改造面临的对象越来越复杂，渗透性越来越差，多薄层越来越普遍的低渗透油藏所占的比例也越来越大，因此须不断发展新的储层改造技术。

1.1 整体优化压裂技术

整体压裂技术的概念是在以油藏为单元，在井网确定的条件下，优化水力压裂裂缝长度与井网井距之间的匹配关系，对油藏进行整体改造的工艺技术。

该技术的指导思想得益于国外的单井压裂经济优化的概念，但整体优化压裂技术观念的形成则是我国在20世纪80年代末和90年代初首先提出的，其研究的总体目标是使整个油气田获得最佳的开发效果；研究的思路是把整个油气藏作为一个研究单元，并对油气藏的各参数进行全面研究。在此基础上，考虑在既定井网条件下，不同的裂缝长度和导流能力下的产量、扫油效率等动态指标的变化，从中优选出最佳的裂缝尺寸和导流能力，并进行现场实施与评估研究，以不断完善整体优化压裂方案。研究的手段包括：实验室试验、裂缝模拟、油气藏数值模拟、试井分析、现场测试、质量控制和现场实施与监测等。

在具体的研究目标上，以油藏整体为研究对象，采用多组参数覆盖油藏；利用

各种单项技术，以油藏整体的最终采收率及经济净收益为目标函数，对水力裂缝进行优化，从而形成整体优化压裂方案，通过各种检测手段及现场监督，使优化的方案转变成优化的施工。

1.2 开发压裂技术

开发压裂技术的概念是考虑油藏开发前，将开发的井网类型、地应力方位与水力压裂人工裂缝进行系统优化设计，以确定其满足不同开发井网条件下需要的缝长和导流能力的工艺技术。开发压裂技术是在低渗油藏整体压裂技术基础上的进一步发展与完善，是压裂工艺与油藏工程的进一步紧密结合，使水力压裂先期介入油田开发的过程中，使压裂技术真正具有了开发的内涵。它以水力压裂的油藏工程研究、压裂力学研究与压裂液系统优化设计研究等三项主体技术为主，进行井网与压裂裂缝匹配优化，达到“稀井高产”的目的。

开发压裂技术的思路与整体优化压裂技术思路相接近，其主要区别是在部署开发井网前，就考虑到就地应力方位和水力裂缝长度与井网密度之间的匹配关系，并最大限度发挥水力长缝的潜力，从而实现较稀井网有效开采的目标。因此，开发压裂技术的关键一点就是开发前储层地应力场的研究。

近年来，开发压裂最为成功的例子就是长庆靖安油田 ZJ60 开发实验区，该实验区面积 6.5km^2，共有 54 口井，压裂 42 口生产井，施工成功率 97%，有效成功率 100%，一次采油期单井产量为 9.7 ~ 6.2t/d，半年后一次采油期单井产量与邻区压裂井相比增加 1.3t/d。

其技术特点主要体现在以下 3 个方面：

(1)在水力压裂的油藏工程研究方面，从技术与试验的结合上提出了用水力压裂造长缝与矩形井网线状注水形成系统优化组合，可有效的开发特低渗油藏，达到提高单井产量、采油速度、采收率与最大净现值的目的。

(2)在压裂力学研究方面，用岩石力学方法与现场测试方法确定油藏区块地应力的大小、方向，为矩形注采井网方向提供了基本依据。

(3)在压裂液优化设计方面，提出了将压裂液研究从压裂液化学扩展到建立压裂液系统的优化设计概念，达到了减少稠化剂浓度，减少残渣与残胶伤害，以及降低压裂液的成本，提高压裂液效率的目的。

“开发压裂”方法及其技术由 7 方面构成：(1)油藏工程研究；(2)地质建模；

(3)水力裂缝模拟条件研究;(4)水力裂缝建模;(5)开发井网与水力裂缝系统经济优化组合研究;(6)产量、采油速度、采出程度经济效益等预测;(7)低渗油藏压裂开发实施与评估等。

开发压裂已成为开发低渗透油田的主体技术之一。

1.3 大型压裂技术

自20世纪80年代以来,以美国Wattenberg气田压裂技术研究与应用为基础,提出大型压裂概念,通常要求支撑半缝长大于300m,加砂规模达到100m^3以上。典型的大型压裂试验研究以美国"西部致密气砂层研究计划"与"多井试验现场实验室"最为系统,该研究是"地质、油藏、经济与工程技术等学科相结合的典范",实现致密油气藏非常规开发必须满足"经济+技术支持",实现致密油气藏商业性开发,用相对高的投入,取得更高的产出,关键技术是大型水力压裂(MHF),Elkins的理论曲线表明,渗透率范围在0.005~0.1mD气层所需半缝长300~600m,且平面上分布稳定,人工裂缝方位与有利砂体展布方向一致,而且在同等条件下,不同支撑剂增产效果为:陶粒>树脂砂>石英砂,石英砂规模从17t—51t—93t,产气量从20000m^3/d和37000m^3/d上升到40000m^3/d,树脂砂从62t提高到114t,产气量从20000m^3/d上升到22000m^3/d,陶粒从16t到51t最高100t,产气量从21000m^3/d到48000m^3/d到66000m^3/d;导流能力高的陶粒,提高规模后的增产效果更为明显。而国内广安002-X36——亚洲规模最大施工井,该井位于广安构造广安I号区块中部,平面上处于油气聚集有利区,储层潜力好,平面裂缝方向上井间距达到900m,不会沟通临井,适合大型压裂,有效厚度24.6m,纵向上缝高控制较好,有利于裂缝往储层深部延伸,通过对开发井试采情况分析,表明生产过程中未出现井间干扰现象,以往压裂井规模与效果的线性相关性较为明显,大型压裂有取得更好效果的潜力。施工井段:1802.4~1830.4m/2段,射孔厚度:25m,地层温度:65.2℃,模拟缝长:305m,施工排量达到3.6m^3/min,施工压力:37.7MPa,施工规模:压裂液1229.3m^3,支撑剂472.5t(258.2m^3),施工效果:压后产气39×10^4m^3/d。

1.4 直井连续分层压裂技术

对于纵向多薄层致密油气藏,多采用分层压裂技术,目前的分压技术主要有:

连续油管水力喷砂射孔加砂压裂技术、连续油管和跨隔式封隔器压裂技术、TAP套管滑套完井分层压裂技术(treatment and production)、JITP实时射孔投球分层压裂技术(just - in - time perforating)。

连续油管水力喷砂射孔加砂压裂技术适用范围为直井、斜井、水平井,美国大绿河盆地Jonah气田,小层数大于100,层厚0.6~9m,孔隙度6%~12%,渗透率0.001~0.5mD,36h内完成11级水力压裂施工,施工时间缩短至不到4d,产量增加90%以上,一天施工6~10层,最高单井连续施工19层。

TAP套管滑套完井分层压裂技术是TAP阀和完井管柱一起下入,套管注入压裂,通过滑套、飞镖和液压开关装置可实现无级数限制的分层压裂,开关滑套可实现分层测试,迄今现场使用井数小于20,近2年未见SPE报道,在四川和长庆现场试验6口井21层,最大分压9层(米37井)。

1.5 水平井多簇射孔多段压裂技术

随着水平井在致密气和页岩气储层中的大量应用,储层改造技术及工具不断发展,逐渐形成了以提高改造体积为主的水平井分段改造技术,主要技术有水平井多级滑套封隔器分段压裂技术、裸眼水平井可膨胀封隔器分段压裂技术、水平井水力喷砂分段压裂技术、水平井多段分簇改造技术、水平井多井同步压裂技术。国内研制了不动管柱水力喷射分段压裂工具,进一步完善和配套了双封单压、滑套分压、水力喷砂分压、裸眼封隔器分压等4套分段工具和工艺,提高了施工效率,理论研究更深入,连续油管进入现场试验成功。

分段多簇射孔技术是一次装弹、电缆传输、液体输送、分级引爆,主要技术特点是快速可钻式桥塞以及射孔枪定位技术、桥塞脱落技术和分级引爆技术,每个压裂段长度100~150m,两簇之间间距20~30m,每簇射孔跨度0.45~0.77m,孔密16~20孔/m,相位角60°~180°。

1.6 裂缝诊断技术

通常应用的裂缝诊断技术包括:(1)压后试井分析;(2)净压力分析与裂缝模拟;(3)FMI成像测井;(4)地面测斜仪(测定裂缝形态、方位、倾角);(5)井下测斜仪(测定裂缝高度、长度等几何尺寸);(6)微地震波技术;(7)三轴地震监测仪结

合井底压力计;(8)放射性示踪剂测井及生产测井;(9)大地电位法测试技术;(10)井温测井及井下电视;(11)利用井口压力波特性实时诊断裂缝的扩展形态不受摩阻影响;(12)生产数据的历史拟合。水力裂缝测斜仪是利用水力压裂过程中在裂缝周围岩石中形成有一定规则的形变,将一组测斜仪布置在地面或通过电缆将一组测斜仪布置在邻井井下测量这种变形,通过分析变形造成的倾角变化得到水力裂缝的几何形态与方位的一种测试技术,深化了压后裂缝形态及尺寸的定量认识。井下微地震波技术是利用岩石破裂过程中的微地震信号测量水力裂缝方位和几何尺寸的一种技术方法,可检测解释裂缝改造体积 SRV 及方位尺寸等参数。裂缝诊断技术在检测裂缝形态及尺寸的同时,也为验证施工参数、液体体系、压后效果的关系,以及后期的产量预测以及新井布井等提供参考。

1.7 清洁压裂技术

清洁压裂技术是近些年随低伤害或无伤害压裂材料的发展而建立起来的一种新型压裂工艺设计技术。在内涵上已不仅限于压裂过程中的储层伤害和裂缝伤害,还包括在设计、实施及压后管理过程中,只要未能真正获得与油气藏匹配的优化支撑缝长和导流能力,就认为已造成了某种程度的伤害。因此,低伤害压裂技术的实质就是从压裂设计、实施,到压后管理等方面,尽最大可能获得优化的支撑缝长和导流能力。

主要技术包括:(1)储层伤害和裂缝伤害的定量模拟和实验技术,一个重要的方面就是裂缝导流能力的伤害比储层的伤害更重要;(2)低伤害或无伤害压裂液技术,如活性水压裂液、清洁压裂液、清洁泡沫压裂液、低稠化剂浓度压裂液、线性胶压裂液、新型缔合压裂液、小分子压裂液等,推动了低伤害压裂工艺技术的革命;(3)工艺模拟优化技术,如防止停泵后支撑剂浓度不利再分布的优化技术(包括前置液量优化、顶替液量优化、压后返排策略的优化等)、前置液黏度与排量组合的优化技术、裂缝温度场的模拟与压裂液的分段破胶技术优化等。

目前应用较为成熟的低伤害压裂技术有:(1)水力压裂技术;(2)清洁压裂液压裂技术;(3)清洁泡沫压裂技术;(4)CO_2泡沫压裂技术;(5)低稠化剂浓度压裂技术;(6)线性胶与低稠化剂浓度组合工艺技术;(7)活性水、线性胶与低稠化剂浓度复合压裂工艺技术;(8)油基压裂技术;(9)乳化压裂技术。

水基聚合物压裂液如瓜尔胶、改性瓜尔胶已应用于压裂液许多年,主要特点

是成本低、货源广、现场操作简单、流变性能容易控制和调整、应用范围广。然而，在压裂后这些材料比预期的裂缝导流能力效果差，可考虑通过以下方面的改进降低由液体引起的伤害，它包括：(1)应用专门的单一的化学添加剂；(2)提高破胶剂浓度和效率；(3)优化压裂液体系配方，降低稠化剂的使用浓度；(4)施工完成后，优化返排工艺，提高压裂液的返排率。这些步骤的每一过程都能提高裂缝导流能力，然而，一半或更多的裂缝导流能力的损害是由于应用瓜尔胶聚合物引起的。最近，应用无聚合物压裂液，表面活性剂黏弹体压裂液通过小型压裂取得较好的增产效果，证明此液体对裂缝导流能力的伤害很小。虽然液体产生较低的伤害，但它们的应用受到限制，主要是因为液体的滤失较高，并且在合理的费用范围内不能产生较长的裂缝。

1948 年进行了第一口水力压裂作业，当时采用原油做压裂液。压裂发展迅速，为了降低压裂液对地层的滤失，形成所需要的裂缝几何尺寸，开发了表面活性剂稳定的水包油乳化压裂液，20 世纪 50 年代开始应用水溶性聚合物压裂液，60 年代开始应用聚合物增稠剂、水基聚合物压裂液，后期开始选择应用瓜尔胶聚合物，因为它具有较低的费用、简单的现场操作和优良的黏弹性能。

在 20 世纪 70 年代早期瓜尔胶压裂液技术发生较大进步，控制交联反应能提供所需的流变特性从而降低液体的滤失，并具有适当的弹性携带支撑剂到裂缝中。但经常采用的方法有以下缺点：

(1)提高压裂液的流变性能导致裂缝导流能力的伤害；

(2)降低聚合物浓度可以提高裂缝的导流能力，但影响液体的流变性能。裂缝导流能力的伤害和流变性能的要求在压裂施工中是相互矛盾的。

国外的水力压裂技术比较成熟，主要是添加剂和液体体系成配套系列化，而且针对不同的储层有不同的液体体系，添加剂种类繁多，就哈里伯顿公司的压裂液添加剂达数千种之多，每个添加剂都有应用手册，包括液体单项性能指标、综合性能参数、应用条件，安全事项等。而我们可借鉴的主要是低伤害压裂材料体系，如清洁压裂液、小分子压裂液、低浓度瓜尔胶压裂液技术(处理过的精细瓜尔胶—超级瓜尔胶、低浓度及超低浓度压裂液等)。另外就是基于植物胶类稠化剂压裂液破胶技术。

1.7.1 低浓度瓜尔胶压裂液技术研究与应用

低浓度瓜尔胶压裂液技术的发展：一方面是稠化剂化学改性和制造工艺的改进比如羟丙基化、精细瓜尔胶等，这也是主要的方面；另一个方面是改进交联剂的

使用,采用计算机精确控制交联泵,控制交联速度。低浓度压裂液体系可减少由瓜尔胶溶液中的水不溶物对裂缝导流能力的伤害。

BJ 公司最早对低浓度瓜尔胶技术进行了研究,无论在瓜尔胶改性,还是在机理研究方面,都处于领先地位。

最早应用的报导是在西尤它州 Wasatch 地层,该地层属于低孔、低渗气藏,超低聚合物浓度的新型压裂液得到成功应用,这种压裂液的稠化剂用量范围是 0.15% ~0.31%,使用温度范围可达 93 ~121℃,93℃以下大多数压裂液使用 0.18%的聚合物,使用金属交联剂来形成压裂液冻胶,此压裂液非常适合于低孔低渗气藏,因为黏度被限制在 400mPa·s($100s^{-1}$)以下。有限的黏度使得压裂产生长而窄的裂缝,而不是像硼交联那样产生短而宽的裂缝,尽管黏度很低,压裂液的悬砂性能很好,足以输送较大量的支撑剂,大多数压裂施工可以携带720 ~960kg/m^3,甚至高达 1440kg/m^3的支撑剂。

液体的配方包括 PEG 聚合物(物理改性稠化剂)、pH 值调节剂、交联剂、提高返排率的表面活性剂和专门的破胶剂,用缓冲体系或强碱调节液体的 pH 值为 9.5 ~11.5,交联剂选择依据是试验温度或井底温度。在低温井应用中,要求压裂液在油管的泵注时间短,理想的交联剂应提供较短的交联时间和稳定的交联液性能,而最终的黏度增长的也比较快。然而高温压裂液的应用要求是压裂液在油管中的泵注时间长,要求交联时间有一定的延迟作用,延迟交联摩阻较低,但在裂缝中应有足够的黏度阻止支撑剂下沉或在低剪切环境条件下在裂缝中形成桥堵,或者随着温度的升高和(或)pH 值的下降,硼离子和 PEG 聚合物的交联向着不交联的状态移动,因此,比在地面条件下需要添加更多的硼离子以满足温度引起的平衡移动,它保证在高温条件下有足够数量的交联剂和聚合物相连接,这种连接使压裂液在高温条件下流变性稳定,为了保证液体进入射孔段时有足够的黏度,距离射孔段 500m 左右就开始交联,当泵入液体体积相当于两个井筒容积后已接近井底的温度,接近射孔段液体的温度比液体地面的温度高,对大多数情况而言,最小的温度变化的升高也能加快压裂液在油管中的交联速度。

为了保证压裂施工的成功,在压裂施工后液体黏度慢慢降解达到低黏液体是很重要的,降解主要采用破胶剂来降低 PEG 的相对分子质量及压裂液的黏度,首选破胶剂是生物聚合酶或者氧化剂,在压裂施工过程中,压裂液有足够的黏度导致裂缝产生,压裂液还具有适当的携砂性能且按设计铺置支撑剂。pH 值调节剂是有机酸化合物,该化合物慢慢分解产生酸,以降低液体的 pH 值,提高酶的活性

或者减少氧化破胶剂的用量。任何一种情况下，聚合物都能得到降解，另外，泵注过程中形成的滤饼在低 pH 值环境下容易降解，特别是当酶和氧化剂存在的条件下更是如此。

PEG 体系含有特别设计的表面活性剂使聚合物更容易返排，表面活性剂阻止破胶后聚合物残渣的聚集，保持 PEG 聚合物呈分散状态，此外，在表面活性剂溶液中滤饼也能较好的降解。

而另一种新型压裂液体系由 4 个关键部分组成：高分子聚合物、缓冲剂、交联剂和破胶剂，其他的添加剂随井况而定，所用的聚合物是高收率羧甲基瓜尔胶（HY - CMG），HY - CMG 既可以是粉状形式也可以是连续操作的柴油悬浮液形式，在连续搅拌情况下，1min 之内 90% 聚合物发生水合作用，3min 内完全水合，一旦水合，基液加入高 pH 值或低 pH 值缓冲液和其他添加剂。若是碱性条件下使用，pH 值一般为 9.5 ~ 10.5；酸性条件下使用，pH 值为 4.5 ~ 5.5。pH 值调整完毕后，加入锆交联剂，然后是支撑剂和破胶剂。这种低浓度聚合物部分依赖于 HY - CMG，这种聚合物既有高的相对分子质量，分子结构也有一些改进从而使水解后分子链更好的扩张。与其他聚合物相比，HY - CMG 的用量大大降低了，有些情况下，只需要 HPG 一半的用量。

该压裂液在墨西哥 Burgos 盆地 177℃ 的地层中使用，这种新型压裂液在 Burgos盆地使用低至 0.24% 的聚合物就能得到令人满意的压裂效果。并且新型压裂液的黏度比常规压裂液小，裂缝的几何形状表明得到的裂缝更长，裂缝的高度也得到更好的控制。

哈里伯顿公司有 4 套压裂液体系涉及低浓度瓜尔胶，高温下使用的 SilverStim® 和低温下使用的 SilverStim® LT，SilverStim® LT 的使用温度为 26.7 ~ 82.2℃，SilverStim®的使用温度为 79.5 ~ 204.0℃。第 3 套压裂液（Delta Frac® Service）开发的时间比较早，是硼交联的低浓度瓜尔胶压裂液体系，瓜尔胶用量比常规压裂液少用 30%，使用的温度范围为 80 ~ 204.5℃。该体系主要是优化硼交联压裂液体系使较低的聚合物浓度保持较高的黏度，实际上，Delta 压裂液和传统的硼交联压裂液相比，聚合物浓度降低 33%，但压裂液的黏度相当，减少聚合物浓度能降低对储层的伤害，提高裂缝导流能力并且减少破胶剂用量，从而提高油井产能并减少费用。Delta 压裂液是简单的减少增稠剂浓度的硼交联压裂液体系，瓜尔胶的基液浓度是 1.8 ~ 3kg/m^3，低浓度瓜尔胶能迅速并彻底清除，使残留在地层中的聚合物更少，该体系流变特性也提高了，最重要的是油井产能也得到了提高。

Delta 压裂液体系第一次应用是在砂岩压裂增产处理中，瓜尔胶浓度 3kg/m^3，压裂液 548.8m^3，16/30 目砂 15.3t，井的产量达到 11.1t/d 和 70750m^3/d，16 个月产能保持相对稳定。在应用 Delta 压裂液体系以前，应用过几种不同类型的压裂液：3.6kg/m^3传统的硼交联压裂液体系，泡沫质量 65% ~75% 的 CO_2泡沫压裂液、增能泡沫和交联增能泡沫。应用 Delta 压裂液体系施工的井比常规液体体系产量增加 2.4t/d 和 8490m^3/d 到 4.8t/d 和 39620m^3/d。

Delta 压裂液体系的配方更简单，缓冲剂和交联剂复配在一起调节液体的 pH 值，不考虑水的初始 pH 值，该体系都不需要其他的添加剂，因此，它配制容易，操作简单，施工作业时间也相应减少。该体系比常规的瓜尔胶体系聚合物的量减少达到 20%，所以滞留在地层中的凝胶和水不溶物较低，另外 Delta 压裂液体系与酶及氧化类破胶剂相适应，以保证液体彻底破胶和压后顺利返排。

早在 1996 年，哈里伯顿就已经开发了 Delta 压裂液体系，设计主要是针对二叠纪的低温地层，到目前为止，已经有 3000 口井应用该体系进行了增产作业，包括砂岩、碳酸岩盐和灰岩储层。

第 4 套压裂液体系就是 Sirocco® Service，该体系在低稠化剂用量下就可以在高温下使用，与盐配伍，使用温度为 80 ~204.5℃，它比常规的 CMHPG 压裂液具有更加好的支撑剂输送能力，但 CMHPG 的用量更低。

斯伦贝谢公司也拥有性能优异的低浓度下使用的瓜尔胶压裂液体系—PrimeFRAC，与常规耐高温聚合物相比，PrimeFRAC 压裂液能够减少至 35% 的聚合物用量，裂缝导流能力与滞留在裂缝中的聚合物量关系显著，因此导流能力得到了提高。PrimeFRAC 体系中的聚合物用量可低至 20ng/L，135℃下，和 CMG 或者瓜尔胶相比，少用 40% 的聚合物就可以得到同样的流变性。

1.7.2 黏弹性表面活性剂压裂液技术

黏弹性表面活性剂压裂液是斯伦贝谢公司开发的一种技术，它改变了压裂过程中压裂液和支撑剂传送形式的工业观点。在没有聚合体伤害的情况下会达到很高的支撑剂导流能力。压裂液的两个最重要的要求是控制渗透和滤失，传统的和新一代的十字架结构的胶体能很好的控制液体滤失，但会影响支撑剂充填层的渗透率。

对于大多数低渗储层，造出高导流长裂缝是水力压裂的最终目的。硼酸盐或金属交联瓜尔胶黏度高，适合造长缝。黏弹性表面活性剂体系对支撑剂的传输是基于液体的弹力和结构而并非液体的黏度，因此，黏弹性表面活性剂液体在黏度

较低的情况下就能有效地传送支撑剂，同时黏弹性表面活性剂液体能得到比较好的破碎几何学即最小的裂缝高度和最大的裂缝长度。压力瞬态分析和示踪剂研究结果表明当使用较少的液体和支撑剂时，这种非损坏性的低黏度液体能提供更长更有效的裂缝长度。黏弹性表面活性剂液体的另一个优点是摩擦阻力小。

现在油田的其他方面也使用黏弹性表面活性剂技术，例如，基质的选择性变换，滤饼的清除，连续油管的清洗等。黏弹性表面活性剂技术对水力压裂工艺进行了新的定义，但不能对传统的液体体系进行很好的定义，例如通过连续油管进行压裂。

长久以来，对低渗储层而言，水力压裂被认为是有效的增产方法，对地层进行增产处理的目的是要得到细长的裂缝，这种裂缝有较大的表面积，半缝长能达到30.5～304.8m，缝宽为2～3mm。

成功的水力压裂不存在泵注问题，这个观点已被改变，衡量是否成功的标准应该是能否增产增注，主要目的就是改善流体在储层和井筒之间的流通。实验表明聚合物液体未破碎的残留物能够进入到支撑剂充填层的孔道中，渗透率大大降低，导致压裂处理效果不够理想。从对传统瓜尔胶处理的井中返排出的液体分析可知，仅能从低渗储层中返排出35%～45%的聚合物，裂缝中残留的聚合物就会对井的产量造成不利影响。

理想的压裂液对生产压差影响较小、适当的支撑剂传送能力和阻止裂缝闭合时机械运移的能力，从而液体在破胶和返排时不会留下任何导致导流能力降低的残留物。

1997年，油田上开始使用一种新型的压裂液体系，该体系中含有黏弹性表面活性剂，这种表面活性剂类似于在洗发精或液体清洁剂中所用的表面活性剂，这种表面活性剂的使用增加了液体的黏弹性，完成造缝和支撑剂的输送。

该黏弹性表面活性剂溶液制备容易、操作简单，因为该体系中需要的化学物质比瓜尔胶体系更少，主要由盐水和黏弹性表面活性剂混合而成，表面活性剂不会被损坏从而能获得高支撑剂导流能力。由于没有聚合体，因此必需水合，连续测量进入盐水中的表面活性剂的浓度；由于没有十字架结构，因此必需有破胶剂或其他化学添加剂。

下面例举了用黏弹性表面活性剂对低渗透气井进行处理的实例，技术关键是在压裂操作中使用黏弹性表面活性剂而不是聚合物。在不同的温度和不同的增产技术下有几种不同类型的液体配方，最常用的液体配方是氨基盐和无机盐，例

如,氯化钾、氯化铵及水化的有机盐,其中水杨酸钠盐能增加液体的耐温性。

黏弹性表面活性剂压裂液的特征是其独特的化学性质,它的分子大小比瓜尔胶分子的1/5000还要小,由亲水的头部基团和一个长长的憎水的尾部基团构成,由于存在盐水中使得表面活性剂分子形成不断加长的小空间结构。当黏弹性表面活性剂液体的表观浓度高于临界浓度时,表面活性剂分子的小空间不断交叉形成网孔结构,这种结构使得黏弹性表面活性剂压裂液具有在黏度较低时就能够传送支撑剂的特征。

在油气或水之间,黏弹性表面活性剂液体通过蜂窝状网孔的破裂变成更小的球状小空间,从而黏度降低。这种球状小空间彼此不能交叉,因此使得液体具有水一样的黏性,使得压裂液连同产生的液体返排时不会将支撑剂携带至地面。

黏弹性表面活性剂液体成功应用超过2400例,事实证明使用更少量的压裂液和支撑剂处理储层与用传统工艺(聚合物体系)处理储层相比可以获得更长时间的产出,因此使用这种黏弹性表面活性剂体系比聚合物体系更有利。

(1)实例1。

在美国怀俄明州地区对两个相同的分支井进行水力压裂。这两个井都有三个层,并且这些层的底部温度在80~88℃、渗透率在0.03~0.05mD,压力梯度在16.28×10^{-3}~24.49×10^{-3}MPa/m。在排量为3.8~4.9m^3/min的速度下采用2⅞in油管对这两口井进行泵注,一口井用黏弹性表面活性剂压裂液、一口井用瓜尔胶液(23kg/m^3)。

第一口井用聚合物压裂是基于这个地区以往的常规做法,压裂时支撑剂浓度为32%,并且设计的支撑剂量81%进入地层,因为在4ppa阶段效果显示良好,5ppa阶段被延迟,6ppa阶段被去掉,这个区域的标准做法是压裂完毕立即返排,ISD技术是水力压裂处理方法的应用,通过桥塞,砂塞和球封来分开压裂施工的各个阶段。

另一口有三个相同层的分支井采用黏弹性表面活性剂压裂液体系,为了能达到和聚合物体系压裂裂缝长度相同的目的,须计算支撑剂和液体的体积。在Lower Almond层,用测试压裂来测定闭合压力,液体滤失系数和液体效率。在Lower Almond层,黏弹性表面活性剂压裂液的效率为50%,瓜尔胶体系的液体效率为42%;在Lower Almond层使用浓度为40%的支撑剂,泵注排量为25m^3/min。按照设计,支撑剂浓度为6ppa,使用VES液体时平均注入压力为48.3MPa,使用聚合物液体时平均注入压力为54.1MPa。

这两口井的压裂历史表明在这两个层用聚合物和黏弹性表面活性剂压裂液具有相同的计算水力裂缝的长度公式。在压裂过程中使用的液体和支撑剂的量以及计算出的水力裂缝与压力历史有关,具有十字结构的聚合物体系与黏弹性表面活性剂体系之间的主要区别在于产生裂缝的高度不同。对于使用瓜尔胶所产生的裂缝高度比使用黏弹性表面活性剂压裂液所产生的裂缝高度的2倍还要多,这是因为聚合物体系具有较高的黏性,聚合物液体在产层外造缝而压穿隔层。具有低黏度的黏弹性表面活性剂压裂液更容易在产层形成裂缝,支撑剂的导流能力的增大是因为黏弹性表面活性剂压裂液体系具有低伤害的性质,因此黏弹性表面活性剂缝长有效期更长。这就使得压力响应研究和使用裂缝模拟器对不同区域的历史压力模拟相一致,当使用比较少的黏弹性表面活性剂压裂液和支撑剂时可以获得与使用聚合物体系压裂时相似的裂缝长度,返排结果表明用黏弹性表面活性剂压裂液的井返排速度比用聚合物液体压裂的井的返排速度快,从这两口井的原始稳定产量来看用黏弹性表面活性剂压裂液的井的产量,比用瓜尔胶液体系压裂井的产量要高。

(2)实例2。

利用连续油管对得克萨斯州的含气砂岩进行压裂,这个储层多采用2⅞in的油管。以前被忽略的层位为2088.5~2098.5m,选择用Coil FRAC来处理。这个层段的平均井底静温为83℃,储层压力大约为20.7MPa、储层渗透率大约为0.1mD、压力梯度为0.02MPa/m。

黏弹性表面活性剂压裂液含2%的表面活性剂和3.6kg/m^3的有机盐(水杨酸钠盐),黏土稳定剂采用氯化钾,这种黏弹性表面活性剂压裂液能够减少摩阻,数据表明黏弹性表面活性剂压裂液体系摩阻是传统聚合物液体的1/3。

油管压裂时选择用黏弹性表面活性剂压裂液主要是因为:

① 在可接受的地面压力下,小直径的连续油管中减少的摩阻是获得预期的注入速率的重要因素;

② 即使在比较低的支撑剂浓度下,黏弹性表面活性剂压裂液的低伤害性也能提供最适宜的裂缝导流能力;

③ 非传统的液体流动学降低了裂缝几何学的敏感性。对连续油管压裂程序而言,裂缝的性质不会被低的注入速度所影响;

最初以0.6m^3/min的注入速率,在74.5MPa的压力下用连续油管注入含4% KCl的液体进行测试,当压力为74.5MPa时,用黏弹性表面活性剂压裂液的注入

增量为 0.16m^3/min 到最大值为 1.62m^3/min 的程序进行速率测试。与含 4% KCl 的液体相比，黏弹性表面活性剂体系可以达到更高的注入速率和更低的摩阻。

由注入实验可以看出，在速率为 1.3m^3/min，最大支撑剂浓度为 4ppa 下泵注 6.35t 的 20～40 目的陶粒支撑剂，选用陶粒支撑剂是因为它的圆度和球状可以减少摩擦压力，陶粒支撑剂比一般的砂子具有更好的导流能力，在泵注速率为 1.3m^3/min 下进行压裂表明，支撑剂浓度为 4ppa 时最高压力为 74.5MPa。

总之，黏弹性表面活性剂压裂液体系的特性使得连续油管压裂操作可行。

1.7.3 纤维压裂液技术

多年来不同形式或不同组分的纤维材料一直应用于油田现场，不论是用于改善水泥系统结构的完整性或是解决循环漏失问题，还是用于防止水力压裂时的支撑剂回流等，从 2000 年以来，纤维压裂液一直用于改善水力压裂的几何形态和提高支撑剂水力压裂井的产量。随着技术的不断发展，这些特殊的可降解纤维在世界范围内不断获得越来越多的应用。

可降解的纤维携砂液用于提高低渗透压裂井的增产效果，主要在美国应用，常规水力压裂通常选用粒径较小(20～40 目)的支撑剂，浓度为低～中，但近两年在俄罗斯市场上纤维的应用范围大大增加，包括中渗地层的储层改造，而且选用了较大粒径(16～20 目和 12～18 目)的支撑剂，浓度也大幅提高，压裂液中加入纤维的优势越来越明显。

纤维压裂液特点为：提高支撑剂的输送能力，有助于防止支撑剂发生沉降，增强裂缝控制，降低压裂液对支撑剂填充层的伤害，纤维压裂液的独到之处在于它能够提高支撑剂在压裂液中的悬浮能力，从而将支撑剂输送到更远的位置，即能够形成较长的水力裂缝，同时也增加了有效缝长，提供了足够的导流能力。在俄罗斯的 priobskoe 油田应用可降解纤维压裂液作业井的无因次生产指数平均高出对比井 9%，控制缝高发育减少 20%～30%，有效增加了支撑裂缝半缝长约 5%～15%，有效增加缝宽约为 12%～15%，对支撑剂填充层的伤害降低了至少 17%，同时可使摩阻平均降低 37%，从而扩大了水力裂缝的应用范围，可采用大排量的泵液程序或满足表面压力较高的条件。

1.7.4 生物聚合物压裂液

哈里伯顿公司研发了一种能提供有效支撑剂传递功能和高传导性的新型生物聚合物基压裂液。该新型压裂液体系能产生较高的导流能力、黏度比较稳定、摩阻低、携砂性能较好、并且与产出地层水的配伍性能良好。该压裂液体系的研

发得益于支撑剂传导模式研究和用于有效水力压裂的干基聚合物操作方法的进步。该技术应用了4口井,共14层,共用支撑剂90t。

这种新型压裂液被广泛应用于世界范围的低渗透油气藏,并可以应用于目前常用的水压裂和凝胶压裂。该体系标志着能提供高效支撑剂传导性和地层传导率的低渗透非常规油气藏压裂技术的显著转变。

传统的植物胶压裂液不能提供较好的裂缝传导率,有效的裂缝长度是保证传导率的重要因素,合理的裂缝长度可以与生产历史相匹配。目前拥有稳定的高传导率的压裂液体系造价太高或者支撑剂的传导能力很差,如要改善现有传统凝胶体系的新液体要符合以下要求:(1)提供好的支撑剂传导性(4.13MPa,0.98kg/m^2,30~50目支撑剂);(2)有足够的黏度提供优质的裂缝宽度;(3)较好的支撑剂导流能力;(4)液体滤失性能好;(5)易破胶;(6)在井底温度近93℃时保持黏度稳定;(7)操作简单;(8)成本低;(9)符合HSE的要求。

许多研发的体系都因为技术、操作或经济的原因未能成型,生物聚合物基压裂液体系符合上述所有要求,结合了聚合物基和线性胶压裂液的优势,该体系可以在不交联的条件下提供稳定的黏度,与现场水配伍性好。

研发的生物聚合物压裂液在条件为温度93℃、闭合压力41.3MPa时、初始黏度达到200mPa·s,并且有较好的支撑剂传输性能。该体系导流能力恢复率高,实验管柱为0.56in,排量为0.1m^3/min时,导流能力恢复到90%,而常规的硼交联瓜尔胶压裂液的导流能力恢复率仅为14%。新型聚合物压裂液的摩阻相当于清水的67%;而且它也可以应用于地层产出水配制压裂液。由于压裂返排液的处理需要大量水,并且处理成本也相对较高,用地层水配制压裂液滤失系数也比较低,采用地层产出水配制压裂液具有许多优势。对于渗透率为0.1mD的岩心,液体滤失系数比常规用压裂液降低50%,说明压裂施工设计中新型压裂液有较高的液体效率,压裂液用量降低。

2 压裂液伤害机理研究

压裂液是保证压裂施工的关键性技术之一，压裂工艺对压裂液的主要要求有：(1)为了满足大排量，高砂比的要求，压裂液在储层温度下要具有良好的耐温、耐剪切性能，以满足造缝和携砂的要求；(2)压裂液应具有低滤失特性，即提高压裂液效率，控制滤失量确保压裂施工成功；(3)压裂液具有较低的摩阻。要求压裂液具有适宜的延迟交联时间，以保证尽可能低的施工泵压和较大的施工排量；(4)要求压裂液具有低的表面张力和界面张力，破乳性能好，有利于压裂液返排；(5)要求压裂液低残渣，低伤害、破胶彻底；(6)要求压裂液的添加剂之间与地层流体和岩石的配伍性好，成本低，现场可操作性强。目前压裂液使用的增稠剂主要是植物胶类聚合物，该类增稠剂最大的不足是作业完成之后形成的滤饼难降解，主要是瓜尔胶水不溶物为主的破胶液残渣、滤饼及黏附在支撑剂填充层未破胶的凝胶。因此，本研究针对西峰油田低渗透储层，开发研制了低伤害压裂液体系，以减小或消除压裂液残胶的伤害。

压裂液优化设计技术是通过精确控制压裂液中各种添加剂的加入量，使压裂液在满足储层条件和压裂工艺要求的基础上，力求在低成本、低损害和满足施工需要之间，使压裂液综合性能达到最优化的技术。

本章从压裂液微观伤害机理着手，找出压裂液引起低渗储层伤害的主要因素，优化压裂液体系。压裂液微观伤害机理研究旨在解决侵入带问题，提高储层向裂缝内的渗流能力。为开发适用于低渗油田的新型低伤害压裂液体系及相关技术提供理论支持。

压裂液中含液相(水相)和固相，因此压裂液伤害可分为液相伤害和固相伤害。挤入岩石孔隙内的液相一部分处于束缚状态，使得岩石内束缚水饱和度增加，另一部分处于自由可流动状态，对油相渗流产生附加阻力，因此压裂液液相伤害又可分为束缚水增加伤害和两相流伤害。压裂液中的固相也会对岩石渗透率产生两个伤害，一是未挤入岩石孔隙内的固相在裂缝壁面产生滤饼伤害，二是挤入岩石孔隙内的固相在岩石孔隙内产生高分子物质堵塞伤害。压裂液对储层渗透率的主要伤害机理包括4个方面，即束缚水增加(黏土吸水)伤害、两相流(水

锁)伤害、高分子物质堵塞伤害和滤饼伤害。

压裂液伤害过程中,压裂液黏度高低、固相高分子物质相对分子质量大小以及岩石性质差异等,均会对束缚水增加伤害、两相流伤害、高分子物质堵塞伤害和滤饼伤害等4个基本伤害机理各自引起的伤害程度大小产生间接影响。本研究主要通过"核磁共振+岩心流动实验"试验方法,对这些伤害机理进行了评价分析。

2.1 压裂液水锁伤害研究

采用天然地层岩心,在保持原岩心的各类性质和孔隙结构的条件下,经洗油、烘干、切片、磨平等工序作成真实砂岩模型。模型尺寸约为1.8cm×2.5cm,厚度0.5mm左右。模型最大承受压力能力在0.15MPa。

实验步骤:(1)模型饱和地层水,水测渗透率;(2)模拟油驱水,至原始含油饱和状态(模拟油为西峰原油和煤油配制而成,黏度为1.063mPa·s);(3)注入0.5~1PV的压裂液;(4)模拟油驱返排至无压裂液产出;(5)测返排后油相的渗透率。以上每一步都在进行镜下观察。

2.1.1 储层的润湿性

实验方法:参照标准SY/T 5153—2007"油藏岩石润湿性测定推荐方法"。

实验条件:实验用模拟油为西X井原油与煤油配制,黏度1.092mPa·s;实验用模拟地层水参照西峰油田长8地层水配制,黏度为0.876mPa·s。实验温度45℃。

润湿性的测定测定结果见表2-1,表明储层为偏亲油储层,在孔隙表面附着的主要是油膜,水在岩石的表面不铺展,接触角主要分布在90°~160°,岩心润湿性和水驱油试验也表明储层润湿性总体表现出偏亲油特征。从试验中可以看出,原始含油状态下,水主要存在于大孔隙中,少量颗粒表面存在的水膜;油不但分布于大的孔喉中,而且也分布于小孔喉中,连续性好,油在岩石的表面吸附,存在连续性油膜。残余油状态下,残余油主要以连续的油膜、几个孔隙组成的死油块存在,少见被卡断的油滴。以上这些现象均表现了储层的亲油性。

表 2-1　长 8 储层润湿性测定结果

序号	孔隙度 %	空气渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	无因次吸入量,%		润湿性
			吸水	吸油	
1	9.78	0.16	2.57	6.49	弱亲油
2	13.50	3.84	1.50	1.89	弱亲油
3	12.50	0.89	0.84	5.97	弱亲油

对于油井,使用水基压裂液需要考虑压裂液对岩心润湿性的影响。自来水具有高的表面张力,与岩石表面的接触角小,对岩心的吸附量大;加入助排剂的压裂液破胶液,溶液表面张力和对岩心的吸附量,明显降低,但接触角变大。

由于储层润湿性表现的偏亲油特征,决定了压裂液滤液返排的困难,因为返排过程中油驱水时连续流动的水相在经过细小的喉道时易被绕流、卡断,使连续流动的水相易在大孔道中成为孤立状或孤岛状的不连续相,从而降低了水相的流动能力,造成水锁伤害。

2.1.2　压裂液伤害试验

岩心流动试验是研究压裂液损害的基本方法,是指通过岩心渗透率变化规律评价压裂液损害的室内试验方法,通过正反向流动试验,用天然岩心进行压裂液滤液对岩心基质渗透率的损害率的测定。选取的岩心直径为 2.554cm 的岩心圆柱体,按 SY/T 5347—2005 中 4.6 烘样。岩心抽真空后用地层水饱和,装入岩心流动试验仪,正向挤入煤油,测煤油的岩心渗透率 K_0;反向挤交联压裂液,并使其在岩心中停留一定时间,再正向挤煤油,测煤油的岩心渗透率 K_1;以公式 $(1-K_1/K_0)\times 100\%$ 计算伤害率,试验结果见表 2-2。

表 2-2　压裂液水锁伤害实验结果

序号	空气渗透率,$10^{-3}\mu m^2$	孔隙度,%	岩心伤害恢复率,%	岩心放置一周后岩心恢复伤害率,%
1	3.63	9.65	100.00	100.00
2	2.27	10.30	27.90	74.20
3	2.09	9.33	66.80	93.10
4	1.87	7.78	70.40	99.40
5	0.48	9.10	33.40	70.10
6	0.22	5.59	21.80	65.80
平均			53.40	83.60

压裂液水锁伤害实验岩心渗透率恢复率最低为21.8%，平均53.4%，当岩心停止驱替放置一周后，恢复率有所提高，渗透率平均恢复率提高至83.6%。这是喉道中孤立的水滴由于岩石表面的亲油性被自吸到大孔隙中，降低了喉道的水锁，提高了油相的流动能力，因此虽然存在较严重的水锁，但是主要为暂时性的水锁，随着返排时间的延长，水锁伤害在一定程度上可以得到解除。为了降低压裂液的水锁伤害，为此进行了不同的表面活性剂降低水锁伤害试验，研究了部分表面活性剂对降低水锁的作用。试验方法与压裂液伤害试验方法相同，试验结果见表2－3。

表2－3　表面活性剂降低水锁伤害实验结果

序号	空气渗透率，$10^{-3}\mu m^2$	孔隙度，%	伤害恢复率，%	表面活性剂
1	1.87	7.78	66.10	YLZ
2	1.28	8.98	44.70	CF—5A
3	2.24	9.57	90.40	CF—5D
4	0.53	9.47	30.20	ABSN
5	2.09	9.33	31.90	FLZ
6	3.97	10.15	73.80	CF—5B＋非离子氟碳
7	3.97	10.15	73.80	CF—5B＋非离子氟碳
8	3.97	10.15	84.20	CF—5E
9	3.97	10.15	99.20	CF—5D

初步实验结果表明，表面活性剂对解除水锁有一定的效果。微观实验结果表明，表面活性剂在一定程度上可以改变岩石的润湿性，并且在镜下可以看到孔隙表面的部分油膜被洗掉。

2.2　压裂液滤液引起的微粒运移研究

敏感性试验评价表明储层存在弱速敏性。用不含HPG的压裂液滤液在不同的压力梯度下通过岩心实验初步表明（见表2－4），储层存在一定程度的微粒运移伤害，最大伤害率为10.5%。建议加入一定量的黏土稳定剂。

表 2-4 压力梯度对压裂液滤液渗透率的影响

序号	空气渗透率,$10^{-3}\mu m^2$	孔隙度,%	压力梯度,MPa/cm	滤液渗透率,$10^{-3}\mu m^2$	伤害恢复率,%
1	2.09	9.33	0.0169	1.40	100.0
			0.0425	1.53	100.0
			0.0582	1.28	91.4
2	1.87	7.78	0.0187	2.87	100.0
			0.0416	2.57	89.5
			0.0579	2.85	99.3

同时用选择好的压裂液配方滤液进行了伤害实验。实验结果表明(见表2-5),压裂液的滤液对储层的伤害较小。

表 2-5 压裂液滤液对储层的伤害实验结果

序号	空气渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	孔隙度,%	伤害前油相渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	伤害后油相渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	伤害恢复率 %
1	3.97	10.15	0.0444	0.0374	84.2
2	3.97	10.15	0.0552	0.0685	100.0

2.3 压裂液残渣伤害微观研究

根据瓜尔胶水基压裂液的特点,压裂液残渣及压裂支撑剂携带的微颗粒有可能是储层伤害的因素之一。根据储层岩石学研究成果表明,对长 8 储层渗透率贡献最大孔喉半径主要分布在 0.4 ~ 4.0μm 之间,平均 1.38μm。由于储层喉道为缩径喉道,易被堵塞,所以粒径小于 2.67μm 的固相颗粒易侵入油层,造成颗粒堵塞。因此本实验对压裂液残渣和压裂液携带的微粒进行了研究。镜下观察表明,在岩石的表面,可以形成一层絮状物,表明压裂液残渣有些没有进入孔喉。但由于储层孔喉较大,所以压裂液残渣还是有些能进入储层,造成孔喉堵塞。实验结果如表 2-6 所示。两块模型的实验结果表明,压裂液残渣对储层存在一定的伤害,平均伤害率为 25.7%。

表 2-6 压裂液残渣对储层的伤害实验结果

序号	模型号	空气渗透率,$10^{-3}\mu m^2$	孔隙度,%	压裂液伤害后渗透率恢复率,%
1	X156-631	3.97	10.15	89.9
2	X156-632	3.97	10.15	58.6

2.4 压裂液与储层配伍性研究

进行了压裂液滤液与地层水的配伍性实验。实验结果表明,该压裂液与地层水有较好的配伍性,未见沉淀产生。实验结果如表2-7所示。

表2-7 压裂液与储层的配伍性实验结果

井号	空气渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	孔隙度 %	地层水渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	压裂液滤液渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	岩心伤害恢复率 %
1	1.870	7.78	2.57	2.470	96.11
2	0.534	9.47	0.383	0.351	91.64
3	0.177	5.56	0.128	0.128	100.00

2.5 加砂模型实验

利用微观模拟实验模拟了储层实际的情况下压裂液的侵入和返排过程。在镜下可以看出,在裂缝中逐渐形成了絮状物质,该物质黏度较大,裂缝中的返排压力是初始压力的50倍,最终有些残渣留在裂缝中,裂缝的伤害率为60%。两块加压裂砂模型的渗透率伤害率分别为25.2%和33.3%(见表2-8)。

表2-8 压裂液对支撑剂裂缝的伤害实验结果

序号	空气渗透率,$10^{-3}\mu m^2$	孔隙度,%	地层到裂缝渗透率伤害率,%	裂缝渗透率恢复率,%
1	4.11	9.65	25.2	60
2	4.11	9.65	33.3	60

2.6 “核磁共振+岩心流动实验”试验方法

2.6.1 低磁场核磁共振T2谱技术

低磁场核磁共振T2谱技术不仅能够定量给出岩心孔隙内的流体总量(对应于T2谱上所有点的振幅和),而且能够通过T2弛豫时间差异,定量地分别给出可

动流体量和束缚流体量(可动流体 T2 弛豫时间较大,束缚流体 T2 弛豫时间较小,对于砂岩岩心中的水相而言,可动与束缚的 T2 弛豫时间界限值通常取 16ms,可动流体量对应于 T2 谱上 T2 弛豫时间大于 16ms 的各点幅度和,反之束缚流体量对应于 T2 谱上 T2 弛豫时间小于 16ms 的各点幅度和)。另外,核磁共振技术是一项快速、无损的检测技术,一次测量通常只需要几分钟,测量过程中,不会改变岩心内的矿物成分、固体表面性质、孔喉特征以及流体分布状态等,也不会影响流动实验结果。

鉴于低磁场核磁共振 T2 谱技术在流动实验过程中上述两个方面的技术特色和优势,结合常规实验手段和平行样比对实验,将该项新技术能很好地应用到压裂液伤害机理的实验研究中,定量地给出束缚水增加、两相流、高分子物质堵塞及滤饼伤害等 4 个伤害机理各自对油相渗透率的伤害程度。首先,利用核磁共振 T2 谱,能够定量计算压裂液滤液挤入后,岩心内束缚水的增加量,在此基础上,定量分析束缚水增加对岩心渗透率的伤害程度。其次,利用核磁共振 T2 谱,能够定量计算得到油相返排后,挤入压裂液的可动部分在岩心孔隙内的滞留量,由此可定量分析两相流对油相渗透率的伤害程度(当岩石多孔介质内的流体渗流为油、水两相共渗时,由于存在贾敏效应,可动水相即可动压裂液会对油相渗流产生附加阻力,油相返排后,滞留的可动压裂液量越大,两相流伤害对油相渗透率的伤害程度就越大,反之亦然)。最后,将上述分析结果,结合常规实验手段和平行样比对实验结果,还可对高分子物质堵塞和滤饼伤害等引起的油相渗透率伤害程度作定量分析。

2.6.2 “核磁共振 + 岩心流动实验”试验方法

伤害机理研究的实验方法就是利用“核磁共振 + 岩心流动实验”的试验方法,以活性水为参照对象,在单相和两相流动条件下,对压裂液在岩心内可动状况进行分析,研究压裂液微观伤害控制因素。主要内容包括:压裂液滤液、活性水与地层水在岩心内的可动状态对比;岩心不含油状态下压裂液伤害核磁共振及常规伤害研究;岩心含油状态下压裂液滤液在岩心内伤害核磁共振及常规伤害研究;不同深度处压裂液伤害核磁共振研究。

流体对储层渗透率的伤害机理有 4 个即束缚水增加(黏土吸水)伤害、两相流(水锁)伤害、高分子物质堵塞伤害和滤饼伤害。确定哪种因素是主要原因是确定开发低伤害压裂液体系方向的关键。测试流程如下:

(1)岩心抽真空饱和地层水进行第一次核磁共振测量;

(2)油驱水,建立岩心的饱和油束缚水状态,测量该状态下的油相有效渗透率(K_1)后,进行第二次核磁共振测量;

(3)挤入约 1PV 压裂液或活性水,放置 1.5h 后,进行第三次核磁共振测量;

(4)用油相返排挤入的压裂液或活性水,测量该状态下的油相有效渗透率(K_2)后,进行第四次核磁共振测量。

2.6.3 压裂液微观伤害实验结果

(1)岩心不含油状态下压裂液伤害核磁共振实验结果。

取某油田两井岩心,抽真空饱和地层水,水测渗透率(K_1)后,进行第一次核磁共振测量;挤入约 1PV 压裂液或活性水,放置 1.5h 后,进行第二次核磁共振测量;用地层水返排挤入的压裂液或活性水,水测渗透率(K_2)后,进行第三次核磁共振测量。实验分析结果表明(见表 2-9 和图 2-1~图 2-4):

表 2-9 岩心不含油状态下压裂液伤害情况

序号	水测孔隙度 %	气测渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	液体类型	伤害率 %	核磁共振信号幅度比较		
					A	B	C
1	9.40	0.36	压裂液	41.15	100	114.6	118.7
2	9.52	0.32	活性水	10.00	100	109.5	109.7
3	9.23	0.21	压裂液	45.11	100	113.0	113.1
4	8.59	0.16	活性水	12.22	100	115.3	115.8

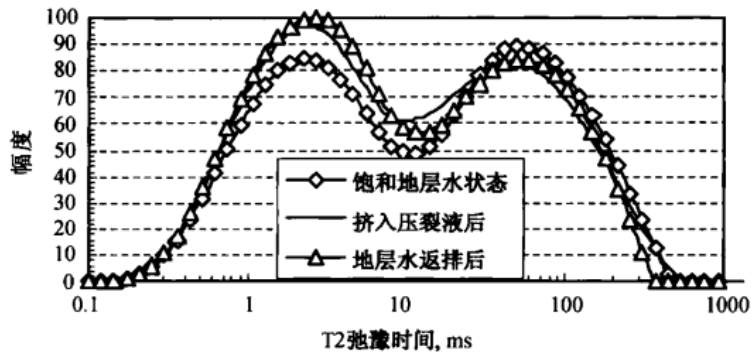


图 2-1 1 号岩心 3 种不同状态下核磁共振 T2 谱的直观比较

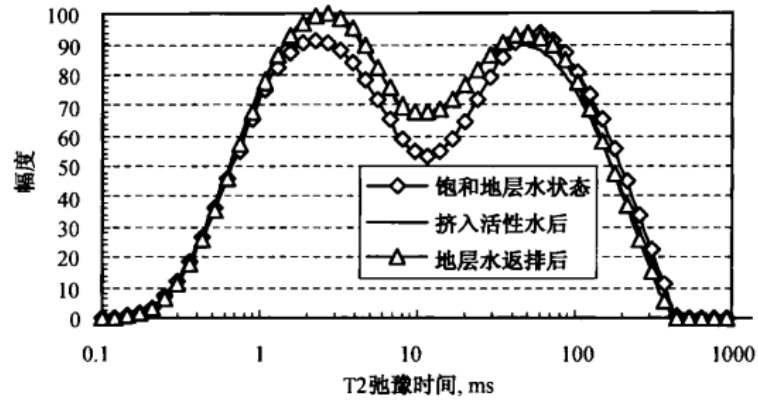


图 2－2　2 号岩心 3 种不同状态下核磁共振 T2 谱的直观比较

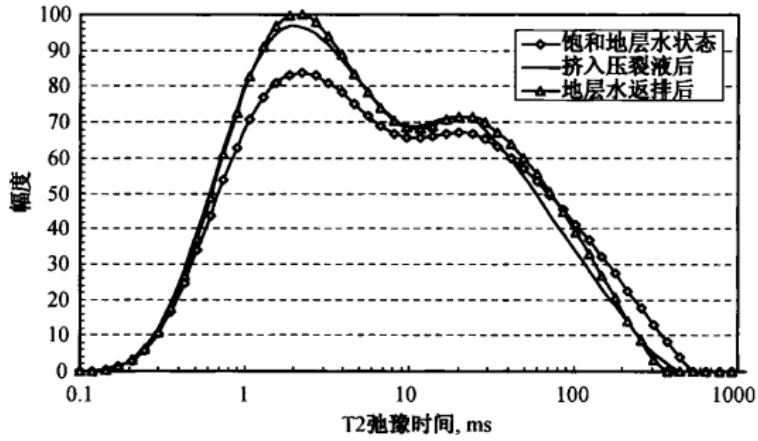


图 2－3　3 号岩心 3 种不同状态下核磁共振 T2 谱的直观比较

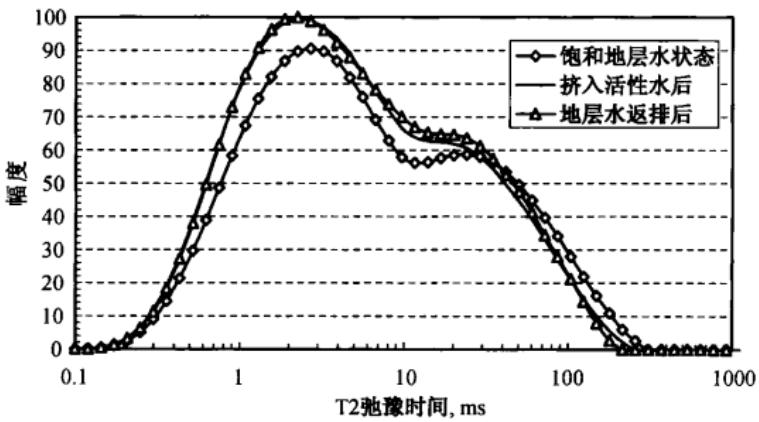


图 2－4　4 号岩心 3 种不同状态下核磁共振 T2 谱的直观比较

① 压裂液或活性水挤入后，束缚流体增加 8.7% ~15.8%；

② 在不含油情况下，活性水引起的渗透率伤害主要是由活性水与黏土矿物之间的不配伍性、导致黏土吸水膨胀和分散运移引起的，伤害率约 10%；

③ 通过压裂液滤液与活性水的伤害对比可知，压裂液的黏滞特性和大分子物质是造成岩心渗透率伤害的主要原因（约为 30% ~35%）。

（2）岩心含油状态下压裂液核磁共振伤害实验结果。

取某油田两井岩心，抽真空饱和地层水，进行第一次核磁共振测量；油驱水，建立岩心的饱和油束缚水状态，测量该状态下的油相有效渗透率（K_1）后，进行第二次核磁共振测量；挤入约 1PV 压裂液或活性水，放置 1.5h 后，进行第三次核磁共振测量；用油相返排挤入的压裂液或活性水，测量该状态下的油相有效渗透率（K_2）后，进行第四次核磁共振测量。实验数据见表 2-10、图 2-5 ~图 2-8，实验结果表明：

表 2-10　岩心饱和油状态下核磁共振分析

序号	气测渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	液体类型	伤害率 %	挤入压裂液或活性水饱和度			油相返排后滞留压裂液或活性水饱和度			压裂液或活性水返排率		
				总饱和度 %	可动部分 %	束缚部分 %	总饱和度 %	可动部分 %	束缚部分 %	总返排率 %	可动部分 %	束缚部分 %
1	0.27	压裂液	49.11	100	105.3	105.6	50.1	45.6	43.9	49.9	54.4	56.1
2	0.27	活性水	19.76	100	104.3	105.2	48.4	45.8	46.2	51.6	54.2	53.8
3	0.51	活性水	16.80	100	104.6	106.7	39.8	35.0	36.2	60.2	65.0	63.8
4	0.52	压裂液	42.25	100	107.9	109.2	33.4	28.8	29.4	66.6	71.2	70.6

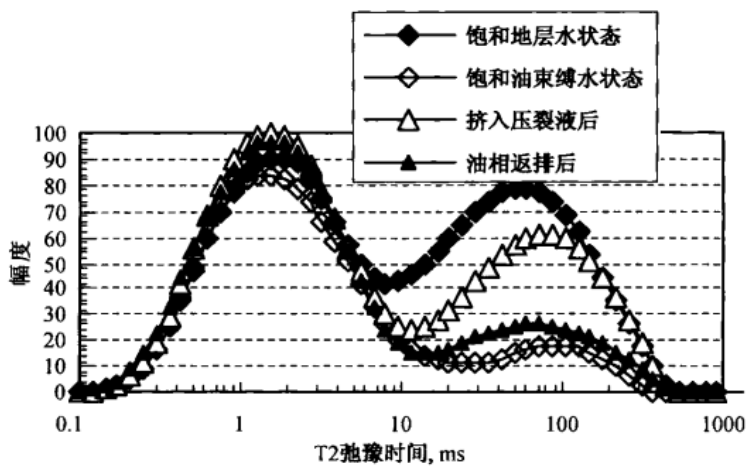


图 2-5　1 号岩心 4 种不同状态下核磁共振 T2 谱的直观比较

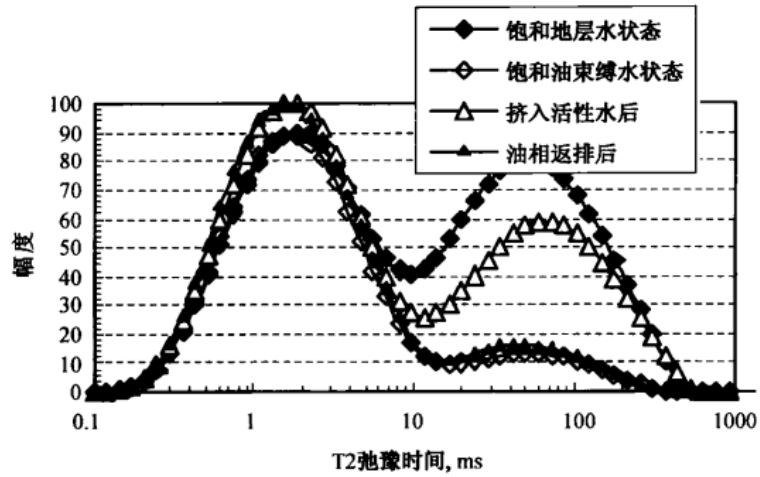


图 2－6　2 号岩心 4 种不同状态下核磁共振 T2 谱的直观比较

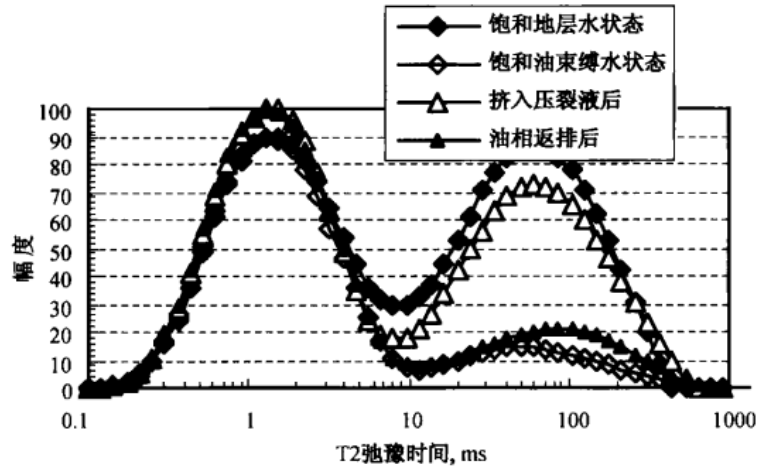


图 2－7　3 号岩心 4 种不同状态下核磁共振 T2 谱的直观比较

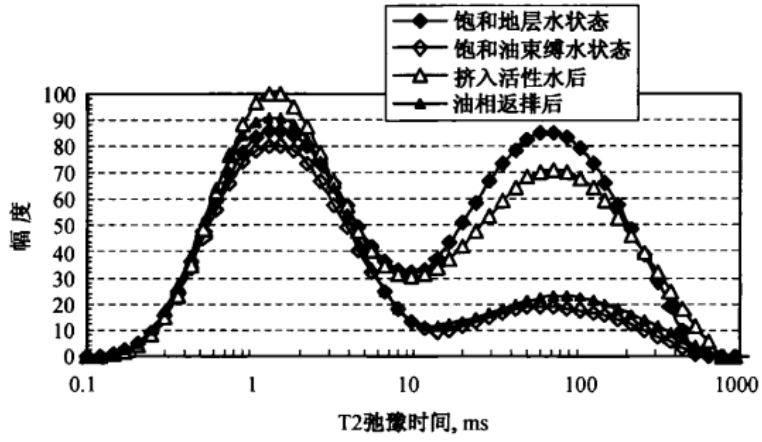


图 2－8　4 号岩心 4 种不同状态下核磁共振 T2 谱的直观比较

① 油相返排后，压裂液或活性水绝大部分处于自由可动状态，返排率较高；

② 两相流造成的伤害约5% ~10%，但与单相流伤害相比其趋势及量级相近；

③ 压裂液在单相和两相流条件下伤害控制因素相同，其黏滞特性和大分子物质是造成岩心渗透率伤害的主要原因。

2.6.4 不同位置处压裂液伤害核磁共振及常规伤害结果

为了评价不同位置处的压裂液的伤害程度，取某油田某井同一岩心的两块，且两块岩心物性相似，将两块岩心串接进行实验。实验结果见表2-11和表2-12。

表2-11 不同挤入位置的两块岩心的伤害

实验序号	气测渗透率，$10^{-3}\mu m^2$	油饱和度，%	液体类型	岩心放置位置	渗透率伤害率，%
1	0.52	49.24	压裂液	压裂液挤入前段	50.66
2	0.52	44.69	压裂液	压裂液挤入后段	36.73

表2-12 核磁共振分析结果

实验序号	挤入压裂液饱和度			油相返排后滞留压裂液饱和度			压裂液或活性水返排率	
	总饱和度%	可动部分%	束缚部分%	总饱和度%	可动部分%	束缚部分%	总返排率%	可动部分返排率，%
1	37.15	32.14	5.01	10.66	7.75	2.91	71.31	75.89
2	39.02	32.91	6.11	11.87	5.83	6.04	69.58	82.29

从表2-11和表2-12中可以看出，入口端1号岩心比出口端2号岩心的伤害率高13.93%；入口端1号岩心比出口端2号岩心的压裂液或活性水返排率低6.4%，两块岩心伤害的差异明显，说明压裂液对储层造成的伤害主要集中在靠近裂缝的地带。

2.7 压裂液残渣对导流能力的伤害

本研究采用0.425 ~0.850mm的陶粒，按5kg/m²、10kg/m²的铺砂浓度形成裂缝，利用液压机加压至模拟闭合压力30MPa，测量流体分别为蒸馏水、无残渣破胶液、10%残渣冻胶液、20%残渣冻胶液，分别在不同实验时倒入装有支撑剂的实验槽内，并模拟压裂液的破胶、滤失过程，1h后测试导流能力，每个流量测试点相距0.25h。实验结果见表2-13。从以上结果看出，残渣含量越高，造成的填砂裂缝伤害越大。而且铺砂浓度越高，伤害程度越大。对于不含残渣的离心液交联的冻胶压裂液与空白相比，也造成一定程度的伤害，这可能与压裂液破胶不彻底及在闭合压力下冻胶压裂液形成浓缩物有关。

表 2－13　不同残渣含量对填砂裂缝导流能力的影响

铺砂浓度，kg/m^2	5	
测量介质	平均导流能力，$\mu m^2 \cdot cm$	残渣伤害程度，%
蒸馏水	87.50	—
离心液（无残渣）	61.69	29.49
破胶液（10%残渣）	57.15	34.69
破胶液（20%残渣）	45.55	47.94

2.8　压裂液残胶对导流能力的伤害

影响裂缝导流能力的诸因素中，未破胶的冻胶滤饼是降低压裂效果的重要因素（见图 2－9～图 2－12）。大多数情况下，导流能力的提高依赖于不断改善的破胶剂，因为破胶剂可以有效的降低高分子的相对分子质量，从而降低压裂液的黏度。但是，裂缝中仍然存在着大量的破胶后的高分子碎片，这些碎片同样对导流能力和返排造成伤害。由使用浓度低、残渣含量少的改性瓜尔胶破胶液进行导流能力试验，结果见表 2－14，图 2－13。



图 2－9　无压裂液室温测导流能力后支撑剂铺置



图 2－10　2/万 APS 破胶液测导流能力后支撑剂铺置

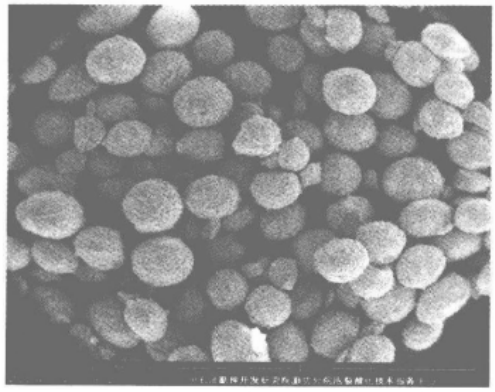


图 2－11　支撑剂电镜扫描低倍全貌观察

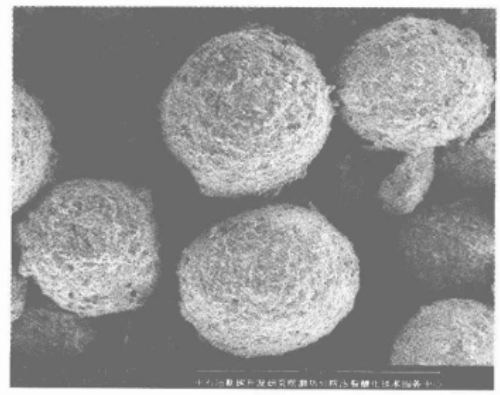


图 2－12　支撑剂电镜扫描局部放大观察

表 2－14　70℃羟丙基瓜尔胶压裂液破胶液导流能力测试结果

铺置浓度，kg/m²	5			
支撑剂类型	中密度陶粒			
样品规格	850～425μm			
实验温度	室温	70℃	70℃	70℃
液体类型	蒸馏水	蒸馏水	2/万 APS 破胶 1h	5/万 APS 破胶 1h
闭合压力，MPa	导流能力，μm²·cm	导流能力，μm²·cm	导流能力，μm²·cm	导流能力，μm²·cm
10	163.56	156.39	95.41	142.83
20	147.83	143.76	71.85	112.22
30	123.32	127.57	52.23	41.61
40	94.65	92.97	34.31	29.29
50	78.24	67.43	14.30	22.90
60	64.48	54.87	12.70	19.80
70	52.68	45.19	8.872	14.85

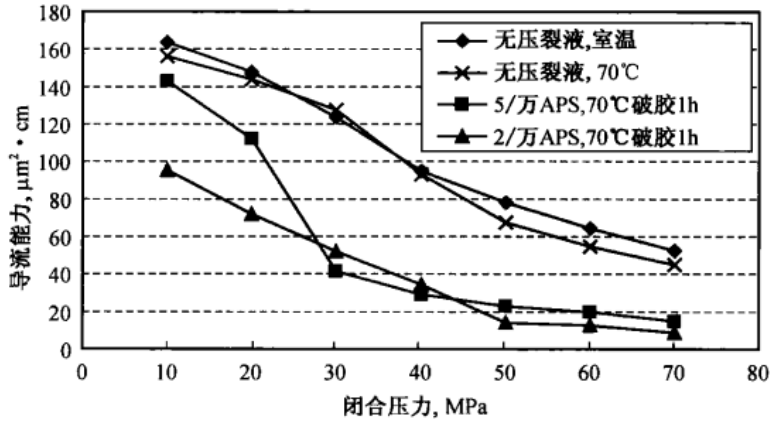


图 2－13　70℃压裂液不同破胶剂量对导流能力的伤害

蒸馏水和压裂液破胶液测导流后支撑剂在钢片上的铺置形态来看，无压裂液测导流后，支撑剂铺置平整、均匀，支撑剂颗粒表面比较干净清爽，颗粒之间无黏连，而破胶液测导流后，支撑剂铺置不均匀，表面看起来混浊不清，颗粒之间有明显的黏结现象，电镜扫描局部放大观察，因为闭合压力较大导致部分支撑剂颗粒破碎。

3 CJ2 -3 小分子瓜尔胶压裂液体系的研制

3.1 小分子压裂液技术

新型的小分子压裂液(LMWF 或 HPF 或 LMW)体系和传统瓜尔胶聚合物一样需要硼交联剂来达到压裂过程所需要的流变性能,但其流变性是可逆的并由 pH 值控制,不再需要破胶剂,因此在破胶之后半乳甘露聚糖的结构仍然是完整的。在泵送过程中无论 LMWF 流变性能多么稳定,当裂缝闭合后,这种压裂液很快会恢复到初始的低黏状态,返排率几乎是 100%,更重要的是没有使用破胶剂,回收的压裂液可重复利用。压裂液的再次利用更符合环保要求,同时降低了压裂施工规模及所需的化学药剂、水的用量和处理费用。

有利于增产的、清洁的压裂裂缝长度才是有效裂缝长度,增大有效裂缝长度有助于压后产量的提高,出于这方面考虑,研究转向冻胶破胶剂的目的是希望获得几乎没有伤害的裂缝导流能力。但是,目前使用的破胶剂达不到所希望的效果,只能提高裂缝渗透率 35%,压后返排通常持续几天时间,因此很难做到在控制的时间内使压裂液彻底破胶并且不引起沉淀的产生。理想的破胶剂应该把聚合物链降解成均匀的、低相对分子质量化合物,在压裂作业完成之后应快速完成这一过程,LMWF 压裂液就可以满足这个要求。

这种新型的压裂液体系(LMWF)使用的稠化剂为改性瓜尔胶,不需要破胶剂,不会产生破胶所带来的残渣问题,因此会保留较高的裂缝导流能力;另外,该体系具有良好的流变性能和低滤失性能,可以携带较高的支撑剂浓度。

裂缝内的温度、压力、反应时间或混合状况等反应条件很难控制,因此很难彻底解决常规瓜尔胶压裂液带来的残渣问题。残渣问题在原理上非常简单,因为化工厂的化学反应器可以严格控制反应条件,便于瓜尔胶降解条件的优化,蛋白质可以转化成水溶组分,纤维素也可以通过衍生和降解作用溶解。精确控制工厂反应条件能够尽可能地减少水不溶物,生产出可重复使用的小分子量、半乳糖含量较高的产品,不再需要添加破胶剂。下面从 3 个方面阐述 LMWF 体系的独特之处。

3.1.1 小分子聚合物和携砂性能

通常认为小分子聚合物压裂液压裂效果不会很好，但与预期正好相反，使用精确降解的瓜尔胶聚合物，可以开发出性能非常好的压裂液，基液的黏度是压裂液性能的关键，可重复利用的压裂液体系流变性能见图 3－1，由图可知，温度一旦稳定，液体黏度也保持基本不变，不会表现出像传统压裂液那样加入破胶剂黏度随时间而降低的典型情况。

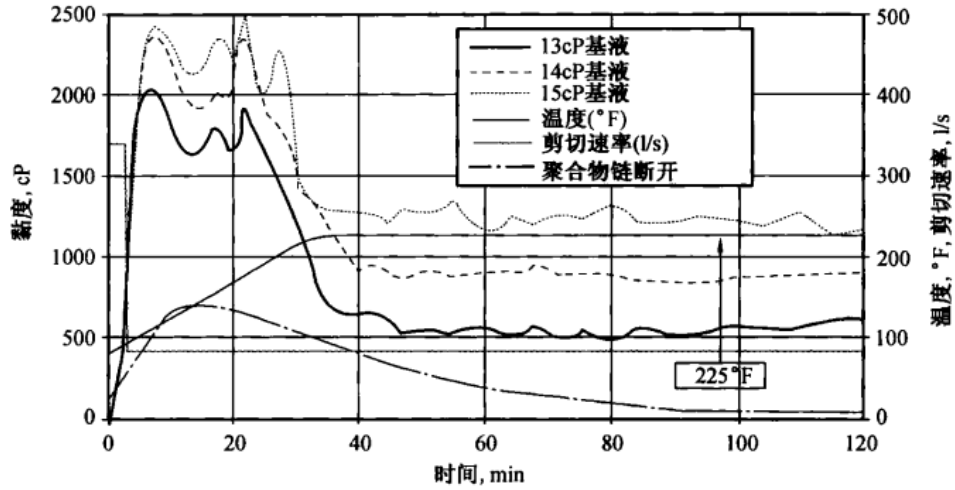


图 3－1 可再生压裂液的流变曲线

常规瓜尔胶按照 1∶10 降解率进行降解，见图 3－2，一定的温度条件下，每一个水化聚合物链能扫过一个依赖于有效水化的聚合物长度的体积单元见图 3－3。如果需要形成连续、稳定的凝胶，聚合物浓度必须要达到每一个具有流体动力学特性的聚合物分子刚好与其他的聚合物分子接触的情形，也叫临界接触浓度。聚合物低于这个浓度，凝胶不稳定，通常会出现胶体快速脱水现象。图 3－4 比较了起始聚合物和 1∶10 降解过的聚合物临界接触浓度，可以看出相对分子质量越低形成越严实紧密的结构，聚合物片段越短，越容易形成高密度的凝胶，黏弹性更强，滤饼的有效渗透率更低。



图 3－2 1∶10 降解率的理想图

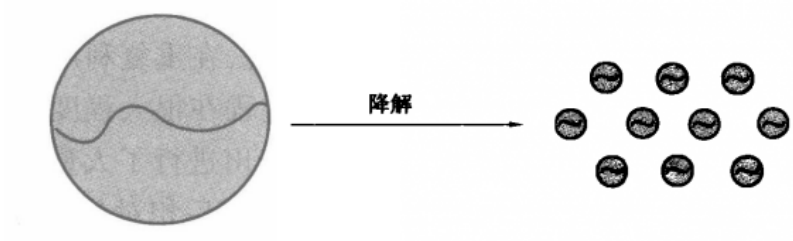


图 3－3　一定的温度条件下，每一个水化聚合物链能扫过一个依赖于有效水化的聚合物长度的体积单元

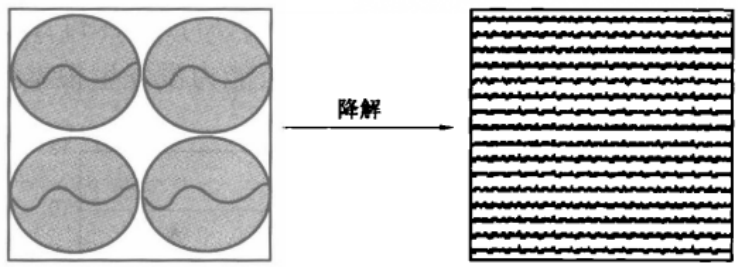


图 3－4　起始聚合物和 1∶10 降解过的聚合物临界接触浓度的比较

3.1.2　pH 值可逆性破胶

小分子瓜尔胶压裂液体系使用的交联剂依然是常用的硼交联剂，区别在于该体系聚合物链较短，需要的硼交联剂量较大。由于使用的是硼交联剂，体系的凝胶黏度可由 pH 值控制，即 pH 值低于 8.0 时，该体系不能交联且低于基液黏度；pH 值约为 8.5 时，体系即可交联达到很高的黏度。

在压裂施工泵注携砂液阶段，pH 值可逆性允许使用黏度非常低的基液，加入交联剂，此时可形成一种具有较好的携砂性能的高强度压裂液，由于没有添加任何破胶剂，压裂液相当稳定，可长时间泵送。一旦压裂施工完成泵注停止，地层就像一个巨大的 pH 值缓冲器使得 pH 值降低，pH 值降低凝胶不再是交联状态，压裂液恢复到起始黏度，压裂液能有效地从裂缝中排出，使用气体也能达到同样的破胶效果。

3.1.3　压裂液的重复使用

压裂液的重复利用尝试过许多次，但几乎很少成功，因为破胶剂的使用很难控制相对分子质量的稳定，更难再次获得满足压裂要求的压裂液流变性。另外，瓜尔胶压裂液很难过滤甚至在没有交联的情况下也是如此，为了除去在压裂作业前所产生的、能造成裂缝导流能力伤害的悬浮固体物，过滤是一种比较好的方法。

因为 LMWF 体系已经被彻底地降解为短链分子，且没有使用可能造成进一步降解聚合物短链的破胶剂，基于相对分子质量的考虑，在重复利用返排压裂液上具有可操作性。另外小相对分子质量降解的处理过程在很大程度上可以提高压裂液的过滤性，鉴于这种假设，LMWF 压裂液在油气田进行了大量现场实验。根据该体系破胶机理，该压裂液体系在返排期间黏度恢复后相对分子质量没发生变化，压裂之后，压裂液的回收体积是泵送时的 50% ~100%，相对传统压裂液明显提高。压裂液的重复利用性能可大大降低压裂作业不同阶段的费用、水的需求，还可降低化学添加剂的用量，从而可有效降低对环境的污染。

图 3 -5 和图 3 -6 的数据表明压裂液使用 3 次后性能保持良好，如表 3 -1 所示，对于第二次使用来说，使用后最初确定的导流能力没发生根本性的变化。

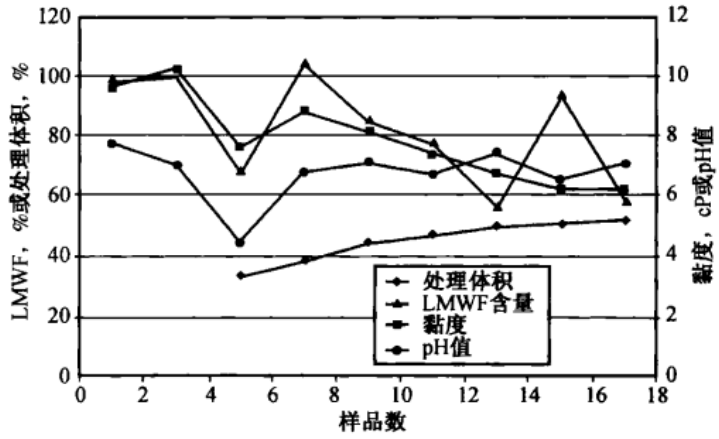


图 3 -5　压裂液使用性能曲线(一)

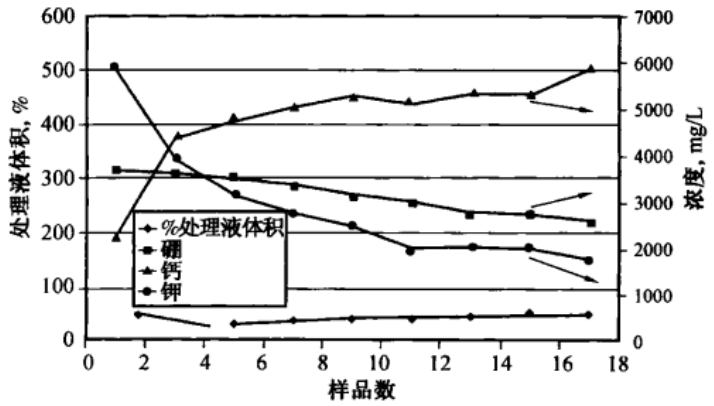


图 3 -6　压裂液使用性能曲线(二)

表 3－1　小分子压裂液返排液的评价

闭合应力,MPa	导流能力,mD·m	基准的百分比,%
13.8	4030	96
27.6	1860	81
41.4	600	69

注:(1)第二次使用此压裂液之后实验表明其性能没有发生多大变化;
(2)20 目到 40 目的砂;
(3)用水测定的基准导流能力。

LMWF 体系的特点如下:

(1)该压裂液体系具有比常规瓜尔胶聚合物体系更好地流变性和降滤失性。

(2)与表面活性剂压裂液体系一样,该体系对导流能力的伤害也很小。

(3)利用短链分子形成密集的聚合物网络结构,液体在地层缓冲的作用下很容易实现 pH 值逆转,因此不再需要额外添加破胶剂。

(4)有效使用该体系可减小对环境的伤害,降低整个油气井在增产措施作业中的费用。

初次的油气田实验说明,LMWF 压裂液在泵送中具有很强的流变性能,在压裂作业后很容易恢复,因此可以在很大程度上增加有效裂缝长度,从国外清洁低伤害压裂液的发展和应用表明:高效、低伤害、低成本是压裂液的发展方向。

根据目前水基压裂液研究和应用的情况以及压裂技术的发展实际,从油藏可持续开采的角度考虑,我国开展清洁低伤害压裂液的研究是十分必要的。一是可以降低开采过程中对油层的伤害,保护储层,稳定产量;二是降低作业规模和成本;三是消除压裂液返排液对环境的污染,同时节省了因此而花费的处理费用。

在国外的研究基础上,重点从以下几个方面来开展工作:(1)重点进行瓜尔胶降解动力学的研究,以便掌握瓜尔胶降解的控制条件;(2)研制、开发出具有自主知识产权的、适用于我国的小分子压裂液体系及其配套技术;(3)开展 LMWF 压裂液在我国油气田现场应用研究。

对特低渗储层压裂液微观伤害机理研究成果表明,压裂液黏滞力和大分子物质是造成伤害的主要因素。研究从"利于破胶、减小大分子物质对孔喉的堵塞"出发,开发了 CJ2－3 小分子瓜尔胶压裂液体系。

3.2　小分子瓜尔胶的由来

小分子压裂液(LMWF)是近年国外开发的一种全新理论的压裂液新体系,利

用了表面活性剂压裂液小分子缔合特点和 pH 值控制液体流变性的优点，实现压裂液的“低黏高弹”，不需要破胶剂，压裂液可实现回收循环再利用，达到降低储层伤害和降低压裂液成本的目的。

小分子压裂液的稠化剂实际上是瓜尔胶改性小分子化后的产物，具有瓜尔胶聚合物与金属离子交联凝胶耐温抗剪切好，小分子溶液黏度低、易返排等优点，是一种新型低伤害压裂液体系。

3.3 小分子稠化剂的研制和交联机理

3.3.1 稠化剂的研制

聚合物压裂液的稠化剂，大多数以天然的生物聚合物为主体，瓜尔胶及其衍生物几乎占 90%。瓜尔胶（见图 3－7）是一种由甘露糖和半乳糖组成的长链高分子聚合物，其原料主要是生长在巴基斯坦和印度的瓜尔胶豆的胚乳。瓜尔胶是通过一系列的物理和化学作用分离出来的产物，大多数瓜尔胶是 60% ~70% 的半乳甘露聚糖，其余成分含结晶水和水不溶物，而水不溶物已经被确认是纤维素、蛋白质和糖酸。很长时间以来，人们已经认识这些水不溶物对支撑剂填充层的渗透率有很大的伤害。其分子式为：

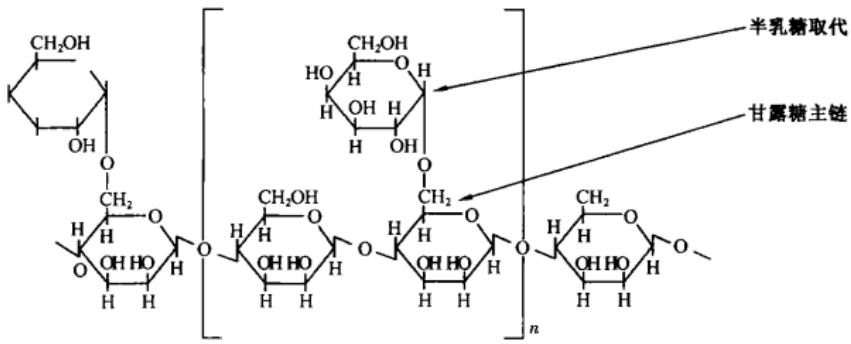


图 3－7 瓜尔胶的结构

瓜尔胶粉改性为羟丙基瓜尔胶（HPG）（见图 3－8）的生产过程，就是利用丙烯氧化物反应改变了部分 OH 基团位置，变成了 $-O-CH_2-CHOH-CH_3$，有效的移动了若干个交联位置，并进行冲洗，可去除聚合物中大量的纤维成分，水不溶残余物得到大幅度的降低，但仍有少量水不溶物成分难以得到根本清除。

由于瓜尔胶的水溶性、耐离子性和经济性，使它成为压裂液的理想选择。瓜

尔胶溶液通过与金属离子交联生成网状的凝胶聚合物，具有相当好的支撑剂输送能力，能将支撑剂悬浮然后输送到裂缝深处。

交联瓜尔胶可被凝胶破胶剂，如酶、酸和氧化物等降解成低黏液体，易于返排，这些破胶剂一般通过水解单体单元之间的糖苷键和断裂聚合物三维网络结构来起作用的。

压裂后，破胶剂通过断裂凝胶结构来降低黏度，这有利于压裂液返排，然而这种凝胶的破胶过程是在整个压裂过程中起作用的，致使压裂过程中压裂液的滤失增大。

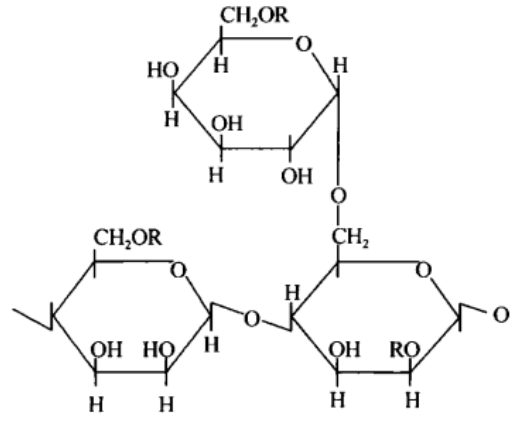


图 3－8　羟丙基瓜尔胶重复单元结构

（$R-CH_2-CHOH-CH_3$）

由于天然硼交联体系的流变可逆性，小分子瓜尔胶体系不需要破胶剂。硼离子被认为是与瓜尔胶通过位于半乳糖支链和甘露糖主链之间的顺式二醇的结构相交联的。施工压裂液进入地层后，通过地层中和反应，很快降低压裂液的 pH 值，此反应将破坏压裂液强而稳定的网状结构，“恢复”为易从支撑剂填充层返排的低黏液体，这种返排的压裂液中的稠化剂分子并没有发生降解，因此可重新回收利用。

小分子瓜尔胶生产过程可分为改性、增黏干燥、粉碎和成品，改性包括改性降解反应和中和反应。瓜尔胶改性工艺是首先将胚乳片加工成胶粉，然后再以胶粉作为改性原料进行改性；以大量的乙醇作为溶剂，加入胶粉、醚化剂和催化剂，在一定反应温度和时间下进行改性反应，随后进行中和反应；反应完毕后洗涤、干燥，再次粉碎加工获得改性产品。

目前新开发的改性植物胶加工工艺是：从瓜尔胶片和固体催化剂按比例加入，植物胶胚乳片即开始改性，使改性反应在植物胶加工中介入，将植物胶原粉的生产与改性植物胶的生产合为一体，去掉了植物胶改性的后期加工，在植物胶的生产中进行改性，加入热水，搅拌，由循环热水加热控制在 70℃ 条件下，保温溶胀 30min 后，加入改性剂，70℃ 反应 90min，也就是碱化步骤，随着碱水溶液的扩散，氢氧化钠分子不但在胚乳片表面与其结构单元半乳甘露糖中的羟基反应生成瓜尔胶粉钠，而且还渗透到胚乳片内层，与其羟基反应，生成瓜尔胶粉钠，形成了下一步反应的活化中心。随后进行醚化反应，胚乳片的醚化反应在有着均匀浓度的气态环氧丙烷中进行，维持一定的反应温度、反应时间，使醚化反应进行完全。醚

化反应结束之后，由于在胚乳片中含有的少量催化剂氢氧化钠，需要采用稀盐酸溶液将其中和。

研究和开发小分子稠化剂，就是在瓜尔胶改性的加工工艺过程中，重新设计了稠化剂的制造工艺，引入亲水基团，将植物胶中的水不溶物变成了水溶成分，形成的新型稠化剂相对分子质量低，分子链短。按这个思路研究和开发了小分子稠化剂—CJ2－3，相对分子质量只有常规瓜尔胶相对分子质量的1/4～1/5，并对其交联和破胶机理进行了分析研究。

3.3.2 硼交联瓜尔胶的交联理论

对于硼交联机理，目前主要有以下3种理论：经典硼酸盐水解交联理论、离子缔合理论、硼酸直接交联理论。

(1)硼酸盐水解交联理论。

对于硼交联压裂液已使用了几十年，但人们对硼交联反应及机理仍不完全清楚，普遍认为硼酸盐交联聚合物的反应分为以下3步：

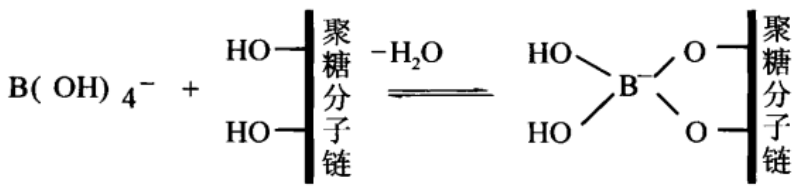
① 硼酸盐在水中形成硼酸盐离子。

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 2Na^+ + 2B(OH)_3 + 2B(OH)_4^-$$

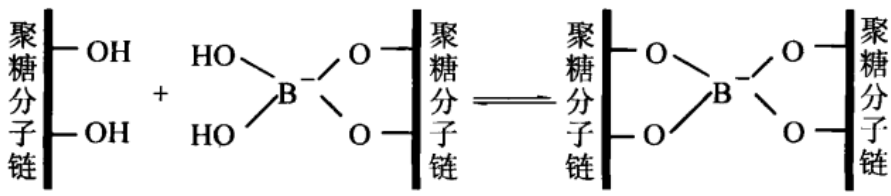
$$B(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H^+$$

从水解反应式可看出，影响硼酸盐水解的主要因素是溶液的酸碱度，pH值升高有利于水解反应的进行，溶液中生成物以硼酸盐离子为主，因此在合成反应中加入适量NaOH，以提高硼酸盐的水解程度。

② 硼酸盐离子与顺式二羟基形成1∶1型配合物。



1∶1型配合物再与顺式二羟基形成2∶1型配合物。



2∶1型配合物具有三维网状结构，因而使黏度大幅度升高。

硼酸盐离子与聚糖分子链上的羟基通过极性键和配价键先形成单二醇络合物(1∶1结构)，单二醇络合物再与聚糖分子链上的羟基形成双二醇络合物(2∶1结构)，硼和聚合物形成的交联键 B－O 键能小于聚合物主链上的 C－O，当冻胶受到剪切和加热时，B－O 键就会断开，黏度降低，一旦剪切和加热去除，又可重新交联。

(2)离子缔合理论。

20 世纪 80 年代中后期，国外应用核磁共振能谱技术对硼化学和硼交联机理进行了研究。Sinton 是首先应用 NMR 能谱研究硼与聚合物交联本性的学者之一，他在用2,3－丁二醇与硼酸盐离子模拟交联反应，只能观察到1∶1型配合物而未观察到2∶1型配合物的形成，后来 Dawson 等人的研究也证实，两个聚合物分子并非通过硼交联形成2∶1型配合物，而是1∶1型配合物借助离子缔合与第二个聚合物分子连接，如图 3－9 所示。硼酸盐与聚合物上的顺式二羟基形成的1∶1型配合物带有负电荷，能与溶液中的阳离子缔合，也能与那些吸附在聚合物上的阳离子缔合，形成交联结构。这种离子缔合只能提供微弱的连接，以致交联结构易于在升温或剪切条件下断裂，但这种断裂不是永久性的，在冷却和剪切停止的情况下，1∶1型配合物再与聚合物上吸附的阳离子缔合，恢复到原来的交联状态。

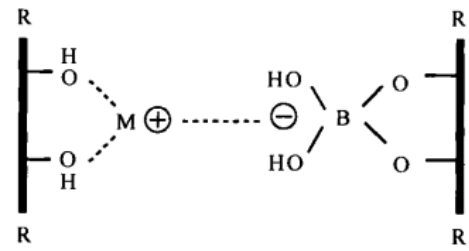


图 3－9　离子缔合交联结构

(3)硼酸直接交联理论。

美国哈里伯顿公司应用 NMR 能谱技术研究硼交联压裂液时，Powell 等人用顺二醇化合物模拟聚合物和硼交联反应时，发现除了形成大量的1∶1型配合物外，也有少量的2∶1型配合物生成，为了解释这一现象，哈里伯顿公司发展了关于形成1∶1型配合物中间体的机理，提出了具有平面三角结构的 $B(OH)_3$ 直接与顺式二羟基作用，通过中间体，形成2∶1型配合物，如图 3－10 所示。其中Ⅱ、Ⅲ是形成2∶1型配合物中间体。根据上述机理，$B(OH)_3$ 含量越高，形成2∶1型配合物的速度越快，而 $B(OH)_3/B(OH)_4^-$ 是动态平衡系统，二者可以相互转化。pH 值较高时，$B(OH)_3$ 含量低，而 $B(OH)_3$ 含量相对低时，$B(OH)_4$ 含量高。所以聚合物在和硼在相对较低的 pH 值下(pH＞8.5)的交联速度比较高的 pH 值下的交联快。

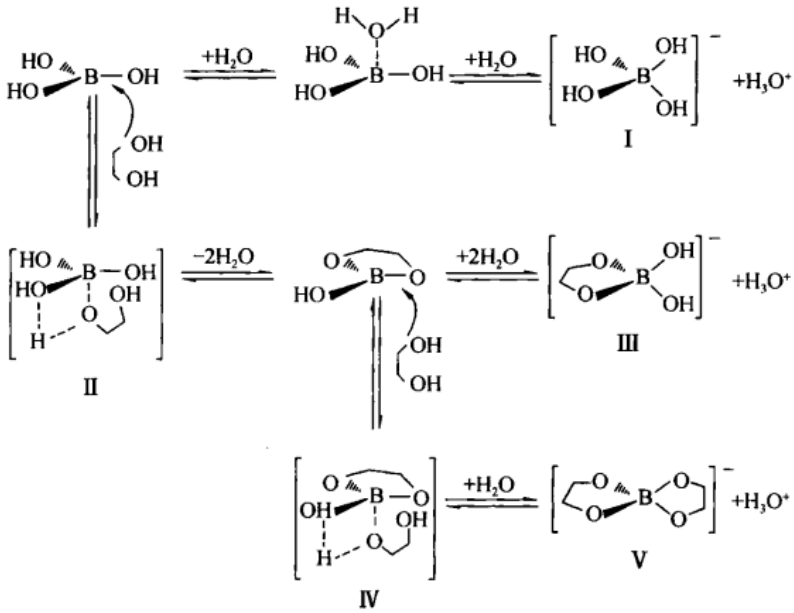


图 3－10　顺二醇化合物的硼交联

3.3.3　小分子稠化剂 CJ2－3 交联机理

根据硼酸盐与多糖的经典交联理论，以及强碱性条件下硼酸盐与碱发生反应的现象，将硼酸盐与瓜尔胶的交联机理归纳如下（图 3－11）。

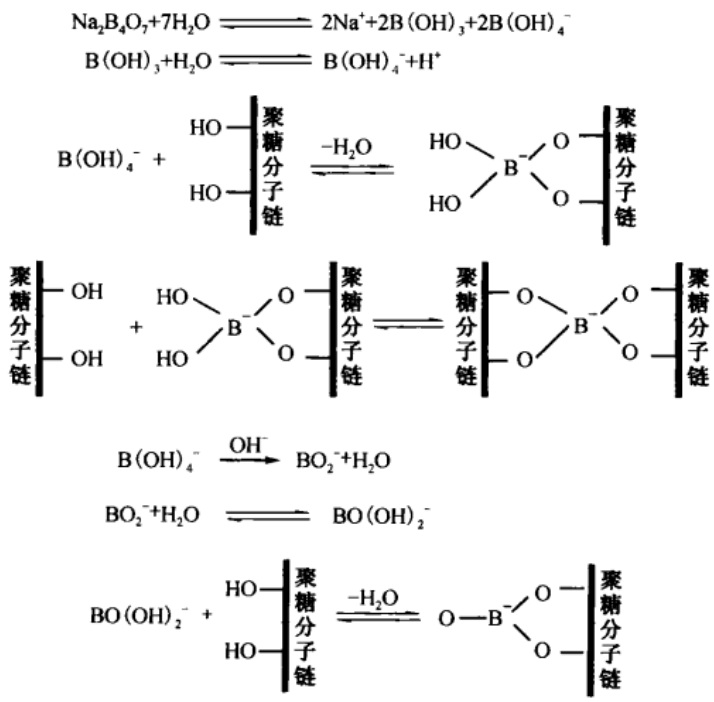


图 3－11　硼酸盐与瓜尔胶的完整交联机理图

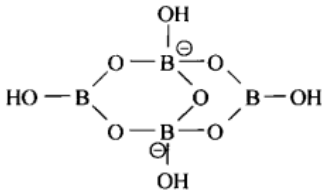


图 3－12　硼砂结构

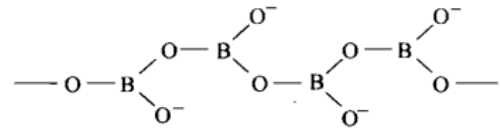


图 3－13　偏硼酸盐结构

从图 3－11 可以看出，碱性影响了硼酸盐的 1∶1 型配合物和 2∶1 型配合物的比例，从而影响溶液交联强度的变化。其主要原因是硼砂中 B 原子既采取 sp^2 又采取 sp^3 杂化，受碱性的影响，硼的形态会发生变化。硼酸为一元弱酸，呈片状晶体结构，OH 间以氢键连接，随着碱性的增加，氢键断裂，生成以 sp^2 又采取 sp^3 杂化的空间形态（如图 3－11），而硼砂在一定的碱性条件下，会生成完全以 sp^3 杂化 $B(OH)_4^-$，当再加入碱后，sp^3 杂化又逐渐向 sp^2 杂化过渡，空间形态如图 3－11，所以瓜尔胶溶液加入强碱后交联强度发生变化，其实质是 B 原子 sp^3/sp^2 杂化之间的相互转换。

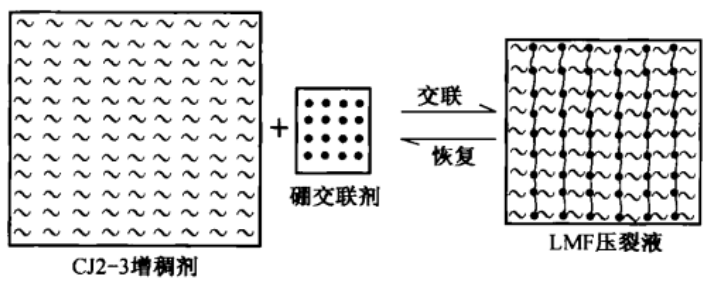


图 3－14　CJ2－3 小分子压裂液和硼离子交联是可逆过程

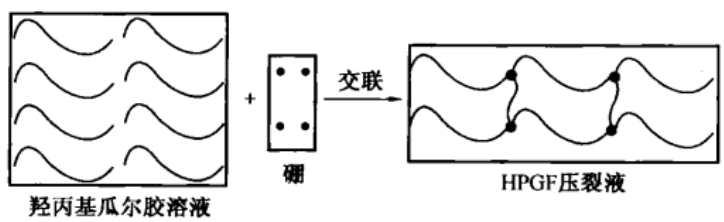


图 3－15　HPG 压裂液和硼离子交联是非可逆过程

3.4 小分子稠化剂相对分子质量的测试

3.4.1 测试原理

采用黏度法测定新型小分子稠化剂 CJ2 -3 的黏均相对分子质量。瓜尔胶及其改性物是一种随机盘状聚合物,使用通常研究合成聚合物的方法可以确定其固有的链接柔性。当聚合物、溶剂和温度确定以后,溶液的特性黏数[η]只与聚合物平均相对分子质量有关,常用 Mark - Houwink 方程来求:

$$[\eta] = K\overline{M}^{\alpha}$$

式中 $\overline{M}$——聚合物平均相对分子质量;

K 和 α——常数,与高聚物性质、溶剂和温度等因素有关,一般用其他方法(如渗透压法)确定。

而特性黏数[η]定义为高分子溶液浓度无限稀释时的比黏度或比浓度对数黏度,其数值不随浓度而变化,单位为 mL/g。数学表达式是:

$$[\eta] = \lim_{C\to 0}\frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{C\to 0}\frac{\eta_r}{C} \tag{3-1}$$

聚合物的特性黏数[η]是 η_{sp}/C 或 $\ln\eta_r/C$ 在 $C\to 0$ 的外推值,经验公式有:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2C \tag{3-2}$$

$$\frac{\ln\eta_r}{C} = [\eta] - \beta[\eta]^2C \tag{3-3}$$

式(3-2)和式(3-3)表明 η_{sp}/C 和 $\ln\eta_r/C$ 均与溶液浓度 C 成正比直线关系,外推截距等于特性黏数,如图 3-16 所示,溶液的黏度测定应用毛细管黏度计。

应用外推法测定瓜尔胶原粉、羟丙基瓜尔胶(HPG)、小分子稠化剂(CJ2-3)的特性黏数[η],采用相关文献取30℃时瓜尔胶样品水溶液的 K 和 α,便可求出其平均相对分子质量。

3.4.2 测试和计算过程

(1)溶液的配制和黏度的测定。

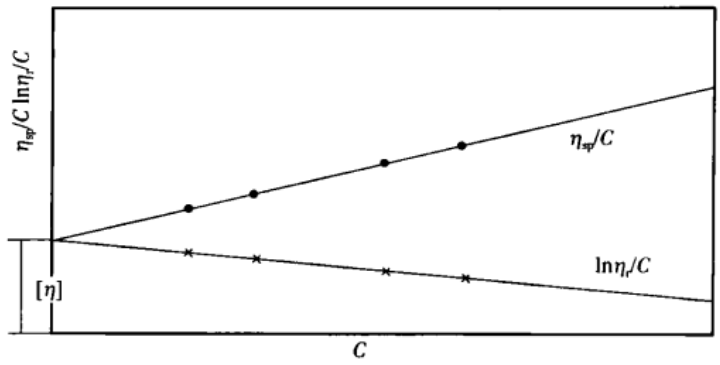


图 3 -16　η_{sp}/C 和 $\ln\eta_r/C$ 与溶液浓度 C 关系示意图

用电子天平称取 0.05g 瓜尔胶样品，放于 100mL 烧杯中，注入约 50mL 去离子水，高速搅拌后静置 4h，然后移至 100mL 容量瓶内，加水至刻度，摇匀备用。此时溶液质量浓度为 5×10^{-4}g/mL，记为 C_1。

将干净的乌氏黏度计用待测液润洗三次，置于恒温水槽中(30 ±0.5℃)，然后用移液管吸取 10mL 溶液注入乌氏黏度计，恒温 10min，用吸耳球将溶液吸至毛细管的两条刻度线之上，让其靠自身重力自由下落，用秒表记录液面通过两条刻度线之间所需的时间 t_1，重复 3 次；然后稀释到不同浓度，浓度记为 C_2、C_3、C_4、C_5，用鼓泡法使之混合均匀，用同样的方法测得 t_2，t_3，t_4，t_5。每次稀释均要恒温并充分润洗毛细管。并测定溶剂去离子水的 t_0。

应用乌氏黏度计测试瓜尔胶原粉、羟丙基瓜尔胶(HPG)、小分子稠化剂(CJ2 -3)的特性黏度。

(2)瓜尔胶样品黏均相对分子质量的计算。

由黏度计算比黏度 η_{sp}($\eta_{sp} = \eta_r - 1$)，用 $\eta_{sp}/C - C$ 及 $\ln\eta_r/C - C$ 作图，并外推到 $C \to 0$，由截距求出$[\eta]$，然后带入 Mark - Houwink 方程，计算各瓜尔胶样品的黏均相对分子质量。测试结果见图 3 -20 ~ 图 3 -21。

瓜尔胶原粉 1#的特性黏数$[\eta]$ = 1410mL/g。

瓜尔胶原粉 2#的特性黏数$[\eta]$ = 1370mL/g。

羟丙基瓜尔胶 1#的特性黏数$[\eta]$ = 1160mL/g。

羟丙基瓜尔胶 2#的特性黏数$[\eta]$ = 1240mL/g。

小分子稠化剂的特性黏数$[\eta]$ = 428mL/g。

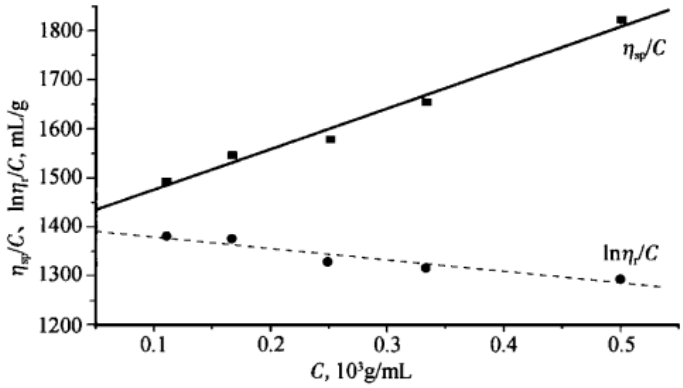


图 3－17　1#瓜尔胶原粉特性黏度

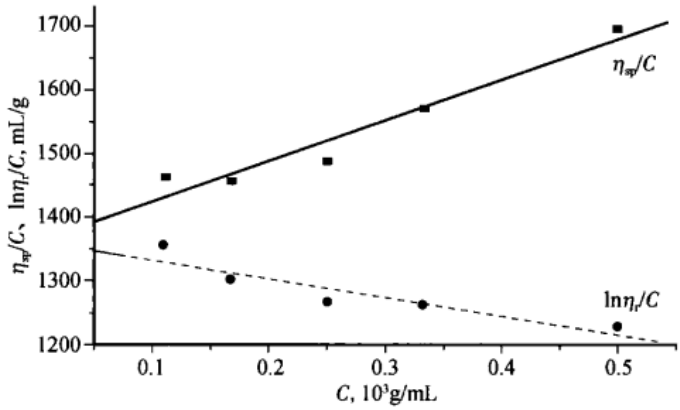


图 3－18　2#瓜尔胶原粉特性黏度

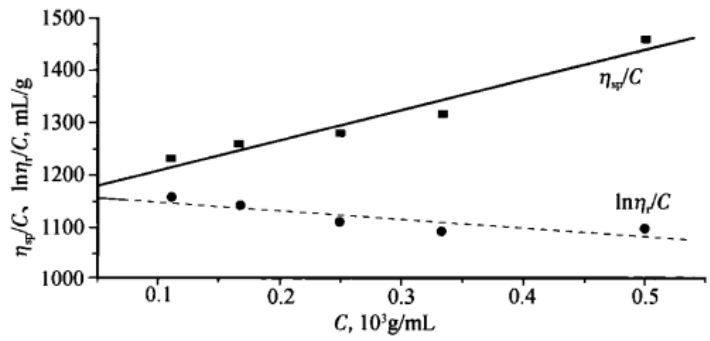


图 3－19　1#羟丙基瓜尔胶特性黏度

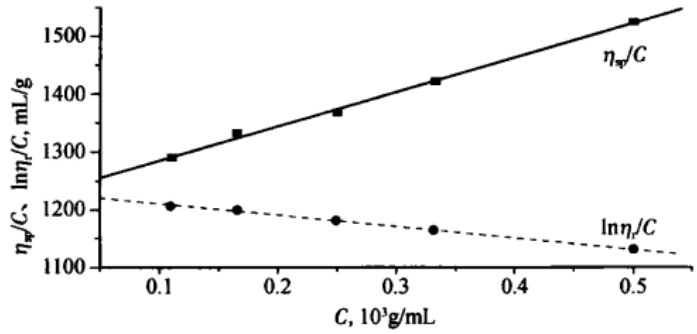


图 3－20　2#羟丙基瓜尔胶特性黏度

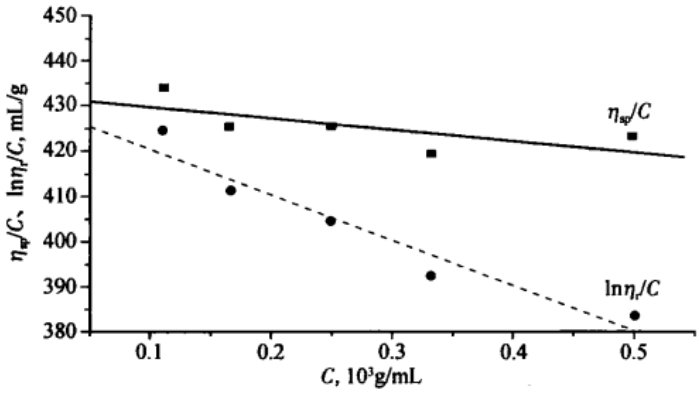


图 3－21　小分子稠化剂 CJ2－3 特性黏度

3.4.3　测试结果

根据实验结果，瓜尔胶原粉、羟丙基瓜尔胶（HPG）、小分子稠化剂（CJ2－3）的黏均平均相对分子质量，见表 3－2。

表 3－2　瓜尔胶及其改性物平均相对分子质量测定

聚合物名称	$[\eta]$ L/g	K 10^{-5}L/g	α	$\overline{M}_\eta$ 10^6	平均值 10^6
瓜尔胶原粉	1.410	3.800	0.723	2.090	2.085
		0.367	0.884	2.080	
HPG	1.240	3.800	0.723	1.750	1.775
		0.367	0.884	1.800	
小分子 CJ2－3	0.428	3.800	0.723	0.402	0.470
		0.367	0.884	0.539	

可以看出，CJ2－3 的黏均相对分子质量，是目前应用的瓜尔胶原粉及改性的羟丙基瓜尔胶的相对分子质量的 1/6 和 1/4，是一种小分子稠化剂，瓜尔胶改性产物 CJ2－3 是一种小分子稠化剂。

3.5 配方体系研究

针对西峰油田长 8 储层特征，从压裂液微观伤害机理着手，研究压裂液引起低储层伤害的主要因素，优化压裂液体系，通过实验研究了满足西峰油田长 8 储层的的配方体系。

3.5.1 小分子稠化剂选择

小分子稠化剂选用开发的 CJ2－3，基本性能：0.6% 溶液黏度 33mPa·s，水不溶物 2.36%，测试平均黏均相对分子质量 0.470×10^6，与硼离子的交联可通过 pH 来控制，pH 值降低可形成低黏液体易返排。

（1）黏度较低。

小分子稠化剂 CJ2－3 比瓜尔胶原粉、羟丙基瓜尔胶（HPG）压裂液的黏度低，但交联后达到相同的性能，破胶后形成低黏基液易于返排。CJ2－3 与瓜尔胶原粉、羟丙基瓜尔胶的压裂液黏度对比见表 3－3。可以看出，开发的新型 CJ2－3 压裂液和常规压裂液相比，平均黏均相对分子质量为 0.470×10^6，只有常规瓜尔胶和羟丙基瓜尔胶的 1/4～1/5，黏度较低，只有 10mPa·s 左右，与硼离子形成的网络冻胶结构紧密，交联过程可逆，压后低黏液体有利于压后返排。

表 3－3 CJ2－3 小分子压裂液与常规 HPG 压裂液黏度对比

压裂液类型	浓度，%	黏度，mPa·s
小分子（CJ2－3）压裂液	0.30	7.8
	0.35	12.0
常规 HPG 压裂液	0.30	27.0
	0.35	36.0
瓜尔胶原粉压裂液	0.30	33.0
	0.35	43.5

注：试验条件：温度 30℃，剪切速率 $170s^{-1}$。

（2）压裂液的残渣和水不溶物含量低。

60℃完全破胶后，测得的残渣含量见表 3－4。由表 3－4 中数据可以看出，

LMWF 体系破胶水化后，残渣含量较低，将降低对储层及填砂裂缝的伤害。

表 3－4　不同压裂液的残渣分析数据

液体类型	CJ2－3 小分子压裂液	低浓度有机硼压裂液	常规硼砂交联压裂液
残渣含量，mg/L	86.6	246.3	369.0

CJ2－3 小分子压裂液的水不溶物约为常规瓜尔胶的一半。图 3－22 和图 3－23 为 CJ2－3 小分子压裂液与常规原胶液及交联冻胶外观对比，由图可知，CJ2－3 小分子压裂液原胶液和冻胶比常规压裂液要清澈、透明，说明 CJ2－3 小分子压裂液原胶液和压裂液中所含的水不溶物比常规瓜尔胶压裂液的低。



图 3－22　CJ2－3 小分子压裂液和常规瓜尔胶压裂液基液

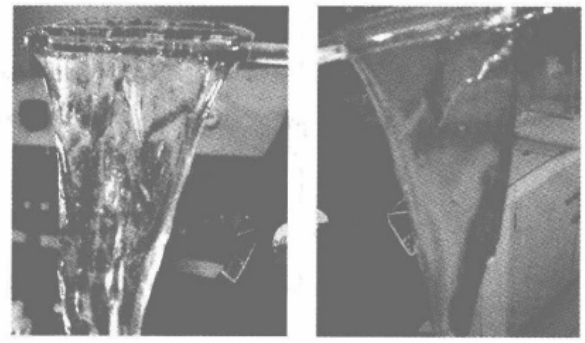


图 3－23　CJ2－3 小分子压裂液和常规瓜尔胶压裂液冻胶外观对比

(3)较好的耐温抗剪切性能。

小分子稠化剂 CJ2－3 的使用浓度通过测试压裂液的耐温性试验确定，在 70℃下测试不同浓度 CJ2－3 压裂液凝胶的耐温性能，确定 CJ2－3 的用量。试验结果见表 3－5。

表 3－5　不同浓度 CJ2－3 压裂液 70℃下的耐温性能测试

CJ2－3 浓度，%	不同时间下的黏度，mPa·s			
	30min	60min	90min	120min
0.30	66	63	54	54
0.35	213	162	159	165
0.40	231	180	177	171

从表 3－17 中可以看出，在 70℃下浓度为 0.35% 与 0.40% 小分子稠化剂 CJ2－3

形成的压裂液耐温性相差不大,且 120min 后黏度始终保持在 150mPa·s 以上,因此选用小分子稠化剂 CJ2 -3 的使用浓度选 0.35%。

3.5.2 交联促进剂

体系的交联为碱性交联,必须在压裂液中加入碱性添加剂,才使得压裂液保持较好的耐温抗剪切性能。

实验选用碱性添加剂 JLT -10,在 0.35% CJ2 -3 压裂液中加入 0.08%、0.10%、0.150%、0.20% 的 JLT -10,交联剂 JL -2 浓度为 0.8%,在 70℃、170s^{-1} 测试压裂液的耐温、抗剪切性能,试验结果见图 3 -24。

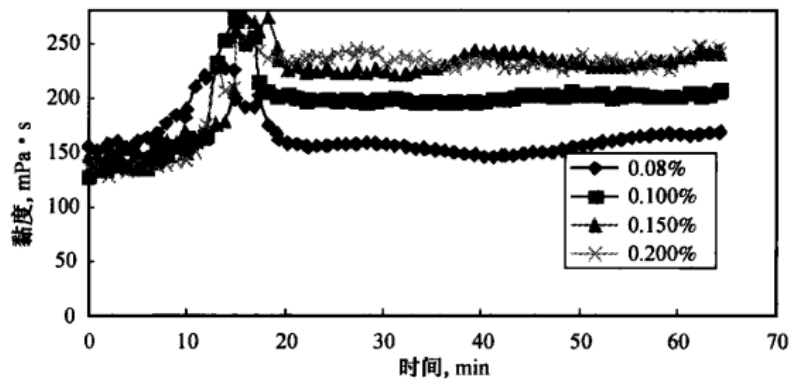


图 3 -24 不同浓度交联促进剂 JLT -10 的流变曲线

从试验结果可以看出,不同浓度下配制压裂液具有很好的耐温、抗剪切性能,但随着 JLT -10 浓度的增加,不同剪切时间下的黏度依次增大,当 JLT -10 浓度达到 0.15% 后,再增加浓度,压裂液的黏度增加不大,因此交联促进剂 JLT -10 浓度应用选 0.15%。

3.5.3 交联剂选择

西峰油田储层温度在 60 ~70℃,交联剂选用有机硼交联剂 JL -2,在确定好交联促进剂 JLT -10 的浓度后,确定最佳交联比。压裂液基液与有机硼交联剂JL -2 的比为 100∶0.5、100∶0.6、100∶0.7、100∶0.8,在 60℃、170s^{-1} 测试压裂液的耐温、抗剪切性能,试验结果见图 3 -25。

从试验结果可以看出,不同交比下压裂液具有很好的耐温、抗剪切性能,但随着交联比增加,不同剪切时间下的黏度依次增大,当 JL -2 交联比为 100∶(0.6 ~0.8)时,压裂液的黏度增加不大,合理的交联比为 100∶(0.6 ~0.8)。

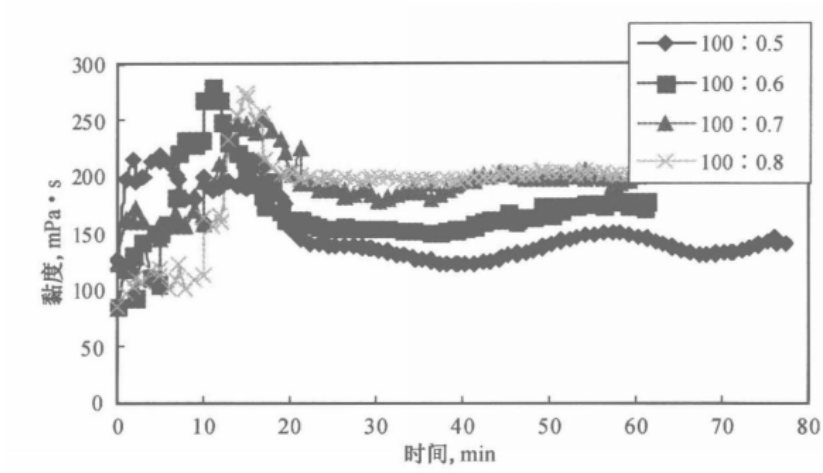


图 3－25　不同交联剂浓度 JL－2 条件下的流变曲线

3.5.4　其他添加剂

根据储层温度和地质特征，其他添加剂包括 CF－5D 破乳助排剂，COP－1 和 KCl 黏土稳定剂，CJSJ－2 杀菌剂。评价见表 3－6～表 3－8。

表 3－6　CF－5D 破乳性能评价

CF－5D 浓度	时间，min	2	5	10	13	15
0.3%	析出体积，mL	1.0	6.0	23.5	24.5	24.7
	破乳率，%	4.0	24.0	94.0	98.0	98.8
0.5%	析出体积，mL	16.0	22.0	24.0	24.2	24.7
	破乳率，%	64.0	88.0	96.0	96.8	98.8

表 3－7　CF－5D 表界面张力测试

性能 / 浓度	外观	表面张力 mN/m	界面张力 mN/m	水溶性	配伍性
0.3% CF－5D	淡黄色液体	32.15	3.33	与水混容	良好
0.5% CF－5D	淡黄色液体	33.01	2.49	与水混容	良好

表 3－8　黏土稳定剂性能评价

种类	煤油	蒸馏水	KCl		COP－1		0.3% COP－1 +1.0% KCl
浓度，%	—	—	1	2	0.3	0.5	
膨胀量，mm	0.17	7.55	3.50	2.62	3.15	2.85	3.25
防膨率，%	—	—	54.90	66.80	59.60	63.70	58.30

注：依照 SY/T 5762—1995，试验条件：室温，常压，所用黏土样为标准土。

3.6 配方体系的性能评价

对以上配方体系进行了室内评价，实验表明研究的该配方体系能够满足西峰油田压裂工艺的需要。

3.6.1 抗剪切性能评价

小分子稠化剂的短链和形成的高紧密网络交联凝胶，使压裂液具有较高的黏性和弹性，液体链的体积也较小，提高了压裂液的携砂性能，短链的分子在剪切条件下容易排列，化学链连接起来形成三维网状的稳定结构，压裂液的性能比较独特。

在70℃、170s^{-1}条件下测试该体系的抗剪切性（见图3－26），从曲线可以看出，小分子稠化剂压裂液形成的黏弹体结构抗剪切性强，可提高压裂液的携砂性能。与常规HPG压裂液的耐温抗剪切性能进行比较（见图3－27），对比两不同压裂液体系的流变性能，小分子压裂液的黏度几乎是立即形成的，并且在一定温度下黏度保持稳定，不像常规的瓜尔胶压裂液那样，随着时间的延长，液体黏度逐渐下降。CJ2－3压裂液黏度保持稳定，在整个施工过程中保持良好的携砂性能，可以提供较灵活的压裂设计。而传统的压裂液的黏度连续下降，加大了施工设计的难度。

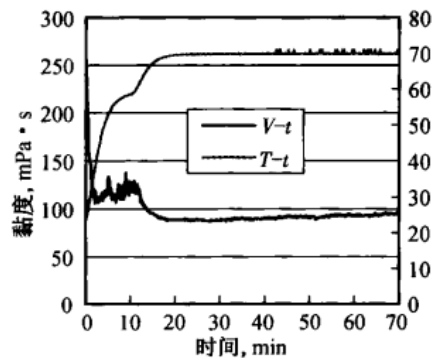


图3－26 CJ2－3小分子（LMF）的流变曲线

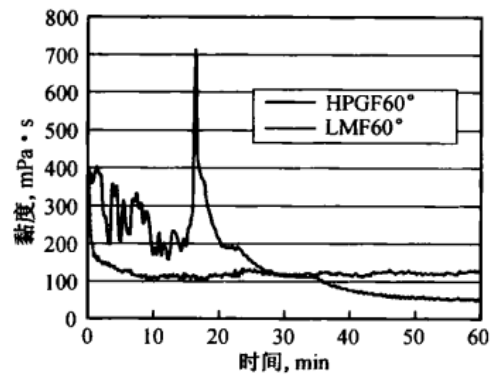


图3－27 常规压裂液的流变曲线

从图3－26、图3－27可以看出，在不同温度下CJ2－3压裂液的流变曲线变化不大，流变特性易控制，液体在地层泵送稳定，同一温度下能持续保持黏度，解决了常规压裂液在施工的不同阶段对压裂液不同要求的矛盾。并且小分子稠化

剂压裂液在低温下的黏度大大低于常规瓜尔胶压裂液的黏度，有利于地面管线及油管中的泵送，有效降低施工压力，保持施工压力的平稳。

压裂液不断的发展使得压裂液设计的首要任务是提供最大化的裂缝导流能力和最小化的支撑剂填充层伤害。

实验研究表明，小分子瓜尔胶体系支撑裂缝导流能力恢复率明显高于常规瓜尔胶压裂液体系，见图 3－28。试验测试在不同闭合压力下，温度 82℃，导流室铺砂 9.77kg/m^2，提高导流能力恢复率在 21% ～38%。

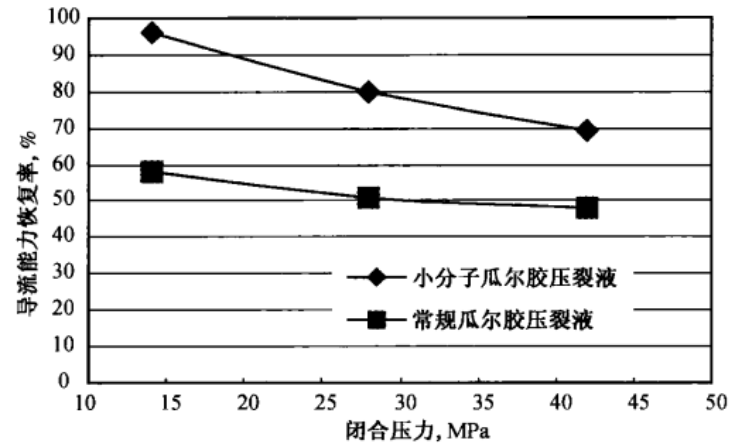


图 3－28　小分子瓜尔胶与常规瓜尔胶对支撑裂缝导流能力恢复率对比

使用破胶剂的和未使用破胶剂的瓜尔胶压裂液导流能力测试条件如下：实验温度 82℃，导流室铺砂 9.77kg/m^2，20～40 目长庆石英砂。实验对比结果表明小分子瓜尔胶压裂液获得的导流能力有相当大的提高（图 3－29）。现场应用也证明了这一点（图 3－30）。

实验室和油田测试结果表明，明显优于其他的聚合物压裂液，是一种更有效的压裂液体系。因为它的滤失低，携砂能力强，在较低的泵送速率下支撑剂浓度却可以提高，压裂施工用液量可减少到原来的一半或更低。

总之，小分子稠化剂是瓜尔胶小分子化后的产物，几乎无残渣，形成更短的支链聚合物。小分子瓜尔胶压裂液体系以小分子稠化剂为基础，交联受 pH 值控制，具备天然硼交联的流变可逆性，交联冻胶具有强而紧密的网状交联结构，在地层作用下通过降低 pH 值实现破胶。

3.6.2　支撑剂沉降试验和流态指数测试

在不同温度下，测试了长庆油田应用主要支撑剂－青铜峡昌润石英砂（粒径

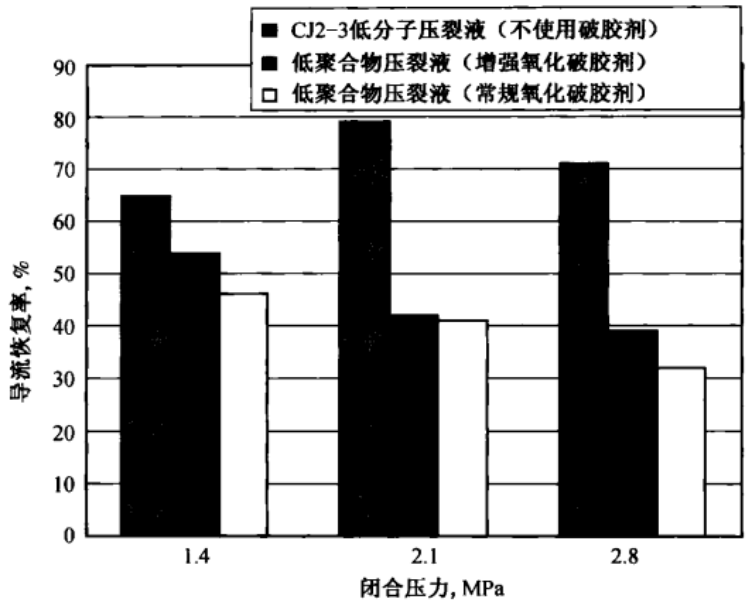


图 3－29　使用破胶剂低聚物压裂液和不使用破胶剂 CJ2－3 压裂液的导流能力对比

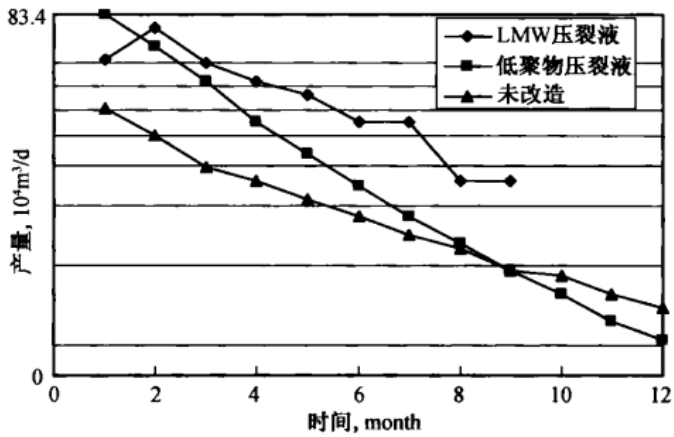


图 3－30　常规低聚物压裂液和 CJ2－3 小分子压裂液应用对比

0.45～0.825mm，体积密度 1.63g/cm^3，视密度 2.64g/cm^3）在 0.3% 瓜尔胶低浓度瓜尔胶压裂液、0.4% 瓜尔胶硼砂压裂液和 0.35% CJ2－3 小分子压裂液 3 种体系冻胶中的静态沉降速率试验对比见表 3－9。

表 3－9　支撑剂在 3 种压裂液中的静态沉降速率比较

温度 ℃	压裂液类型	稠度系数 K	黏性指数 n	沉降速度 v mm/s
30	0.4% 常规瓜尔胶压裂液	—	—	0.201
	0.3% 低浓度瓜尔胶压裂液	—	—	0.207
	0.35% CJ2－3 小分子压裂液	—	—	0.365
40	0.4% 常规瓜尔胶压裂液	27.77	0.12	0.841
	0.3% 低浓度瓜尔胶压裂液	—	—	0.354
	0.35% CJ2－3 小分子压裂液	5.62	0.57	1.098
50	0.4% 常规瓜尔胶压裂液	7.67	0.22	3.280
	0.3% 低浓度瓜尔胶压裂液	35.31	0.06	1.182
	0.35% CJ2－3 小分子压裂液	1.90	0.54	3.116
60	0.4% 常规瓜尔胶压裂液	0.34	0.43	8.390
	0.3% 低浓度瓜尔胶压裂液	7.66	0.22	6.910
	0.35% CJ2－3 小分子压裂液	0.54	0.77	7.920

试验结果表明，与另外两种压裂液的携砂能力基本相当，但携砂能力的波动要小于其他两种压裂液，显示出压裂具有较好的支撑剂悬浮能力。

压裂液冻胶的流变符合幂律流体，幂律流体公式：$\tau = K\gamma^n$

其中 τ 为单位面积上的内摩擦力，或称剪切应力，Pa；γ 为剪切速率或剪切梯度，s^{-1}；K 为稠度系数，$Pa \cdot s^n$；n 为黏性指数，无量纲。

稠度系数 K 是黏度的度量，K 值越高，黏度也越高；黏性指数 n，当 $n < 0.5$ 时，n 值越小，黏度越大。

CJ2－3 在 40℃、50℃、60℃ 的稠度系数 K、黏性指数 n 变化不大，并且 $n > 0.5$，这与目前应用的常规瓜尔胶压裂液、低浓度瓜尔胶压裂液的 n、K 有很大的不同，示意图见图 3－31。常规压裂液和低浓度瓜尔胶压裂液，随着剪切应力的增加，压裂液的黏度不断减小；而 CJ2－3小分子压裂液随着剪切应力的增加，压裂液的黏度变化较小，在不同流态

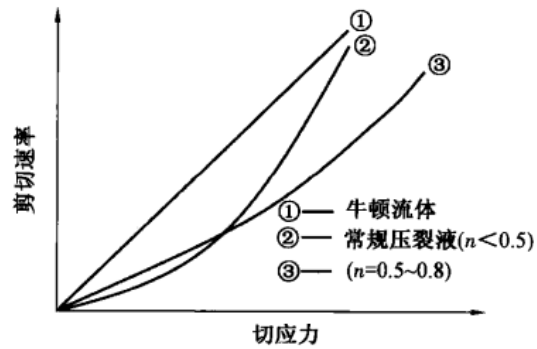


图 3－31　CJ2－3 小分子压裂液与常规压裂液的流态曲线示意图

下,压裂液的性能变化不大。

CJ2 -3 小分子压裂液与常规瓜尔胶压裂液、低浓度瓜尔胶压裂液比较,随着剪切速度增大,黏度下降较小。这使得 CJ2 -3 相比较其他两种压裂液体系,可使支撑剂更均匀地分布在整个缝高范围内,形成比较完美的支撑剖面。

在小分子压裂液施工过程中,不使用破胶剂,压裂过程中压裂液的流变性基本不发生变化,有利于加砂工艺过程的实现。压裂完毕后,通过地层巨大的 pH 值中和作用,pH 值降低,压裂液降为成低黏液体,有利于压后液体的返排。由于小分子压裂液本身具有相对分子质量低,在水中易溶解,并分布均匀,主要通过降低 pH 值来实现破胶返排目的,小分子稠化剂分子结构并没有发生变化,因此可以通过提高返排液 pH 值来重新利用,达到节能降耗、保护环境的目的。

3.6.3 滤失特性评价

根据 SY/T 5107—2005《水基压裂液性能评价方法》,在 60℃、3.5MPa 下测试了 0.35% CJ2 -3 与常规 0.4% 常规瓜尔胶压裂液、0.3% 低浓度瓜尔胶压裂液的静态滤失性。并根据滤失量和时间平方根在直角坐标图上回归直线,得到三种压裂液冻胶的静态滤失系数和初滤失量。测试结果见表 3 -10。

表 3 -10 与常规压裂液、低浓度瓜尔胶压裂液静态滤失量测试

性能指标 / 压裂液类型	初滤失量,m^3/m^2	静态滤失系数 $10^{-3}m/\sqrt{min}$
0.4% HPG 常规压裂液	0	9.76
0.30% HPG 低浓度瓜尔胶压裂液	0.012	6.85
0.35% CJ2 -3 小分子压裂液	0	1.85

从表 3 -10 可以看出,0.35% CJ2 -3 比 0.30% 常规低浓度瓜尔胶压裂液、0.4% HPG 常规瓜尔胶压裂液的静态滤失系数有较大幅度的降低,分别降低了 81.0% 和 73.0%,滤失量相对也得到较大幅度的降低。同时,从三种压裂液体系的静态滤失曲线(图 3 -32)可以看出,静态滤失量与时间平方根关系在直角坐标图上为一条不过原点的直线。该直线时间为零时的截距静态初滤失量,直线与受滤饼控制的滤失速度有关。

3.6.4 破胶性评价

(1)pH 值调节破胶性能评价。

小分子瓜尔胶体系的降黏机理是利用 pH 值对小分子稠化剂交联可逆性的控

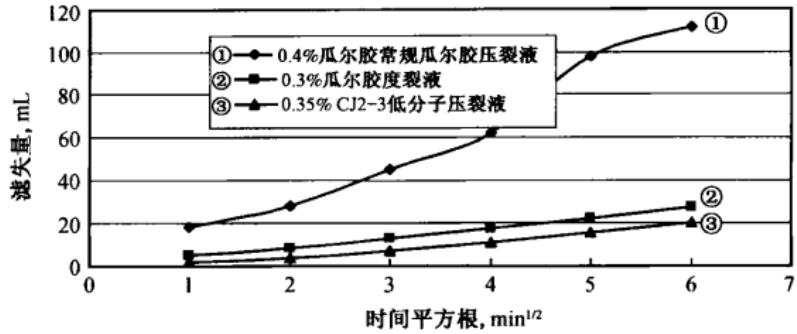


图 3－32　小分子瓜尔胶压裂液与常规压裂液、低浓度瓜尔胶压裂液静态滤失测试

制，交联剂应用硼酸盐，压裂液具有 pH 值可逆性，pH 值临界点为 8.5。在压裂过程中，压裂液的 pH 值远高于 8.5，压裂液依靠自身的大量短链聚合物，通过硼酸盐交联剂形成的致密网状凝胶，流变性能稳定，耐温携砂性能好，同时具有较好的滤失控制效果，使得压裂工艺过程容易得到实现；压裂加砂过程结束后，在地层巨大的 pH 值缓冲器的中和作用下，小分子稠化剂压裂液的 pH 值很快低于临界点 8.5 时，压裂液迅速降低成低黏液体，从地层中流出。

破胶实验用水取自西峰油田西一联原油污水，与 CJ2－3 硼交联压裂液不同比例配合，在不同温度下，测试破胶液的黏度和 pH 值。试验结果见表 3－11 和表 3－12。实验结果表明，地层水可有效降低压裂液的 pH 值，也就是说它能降低交联压裂液的黏度，压裂液和不同地层水混合，随着地层水比例的增大，流体的 pH 值降低，最低可低于 3mPa·s，使得压裂液达到降黏返排的目的。

表 3－11　西峰西一联取样污水分析表

取样地点	$Na^+ + K^+$ mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	Cl^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	CO_3^{2-} mg/L	HCO_3^- mg/L	矿化度 g/L	水型
沉降罐出口	5638	551	122	9430	336	0	586	17	$CaCl_2$

表 3－12　CJ2－3 小分子压裂液与地层水作用黏度降低

温度，℃	压裂液：地层水	pH 值	降黏液黏度，mPa·s
60	100∶5	8.5	>10
	100∶10	7.0	5.23
	100∶15	7.0	5.28
50	100∶10	8.5	16.02
	100∶15	7.0	5.67

续表

温度,℃	压裂液:地层水	pH 值	降黏液黏度,mPa·s
40	100:10	8.5	变稀
	100:15	7.5	8.57
	100:20	7.0	3.94

表 3-13 给出了小分子压裂液配方体系用硼离子交联后用地层或地层岩心粉末浸泡的水调节 pH 值破胶的情况,由试验结果可以看出,同一温度下,CJ2-3 小分子破胶液黏度与形成交联体系前的基液黏度(pH 值=6.0)一致。这是因为 CJ2-3 小分子液体在失去交联所需的条件后,体系仅仅是恢复至交联前的状况,而其中所包含的各项物料的性质并没有发生本质的改变。破胶后的体系黏度能满足 SY/T 5107—2005 对返排液黏度的要求,保证了 CJ2-3 小分子压裂液不用破胶剂而达到破胶返排的目的。

表 3-13 CJ2-3 小分子压裂液黏度及破胶液黏度测试

温度 ℃	基液黏度,mPa·s		破胶液黏度 mPa·s
	pH 值=8.0	pH 值=6.0	
20	11.18	10.23	9.27
25	10.73	9.18	8.04
30	8.27	7.78	6.78
35	6.81	6.21	5.33

试验结果还表明,在 pH 值降低,交联液体破胶的过程中并没有发生瓜尔胶分子中乙缩醛二乙醇的水解和聚合物链的降解,返排液体的瓜尔胶的分子链并没有改变,还保持使用前的性能,所以该瓜尔胶能满足小分子压裂液的重复便用。

另外,聚合物链的强度是由溶液的 pH 值及所选择的金属离子决定。在某些适宜的地层,它是一个天然的 pH 值缓冲环境,新压开形成裂缝的壁面环境能逐渐改变注入液体的 pH 值,降低短链的连接。倘若长期的泵注施工,在交联剂加入以前,也可以通过调节流体初始的 pH 值控制交联时间。

(2)破胶促进剂提高破胶效率评价。

考虑到试验应用的西峰长 8 储层,地层水含量很低,靠少量的地层水和裂缝壁面的电解质传递实现 pH 值降低,使得压裂液冻胶的有效破胶返排时间较长。经过多种添加剂的研究,筛选应用有机小分子作为破胶促进剂 SJ-22,在压裂结

束后可有效促使压裂液 pH 值的降低而破胶。

在小分子稠化剂压裂液中加入不同浓度的 SJ－22，与 JL－2 交联成冻胶，在 50℃、60℃、70℃下进行破胶试验，测试破胶液黏度，测试温度 30℃。试验结果见表 3－14。

表 3－14　破胶促进剂 SJ－22 对小分子瓜尔胶的破胶试验

温度，℃	时间，h	使用不同浓度 SJ－22 的破胶黏度，mPa·s				
		0.30	0.50	0.75	1.00	1.50
70	2.0	—	—	16.56	—	—
	2.5	20.23	17.22	—	—	—
	3.0	—	—	15.5	—	—
	4.0	14.04	13.66	13.22	—	—
60	2.0	变稀	变稀	变稀	—	—
	3.0	35.34	16.44	14.28	13.34	13.10
50	2.0	变稀	变稀	变稀	—	15.20
	4.0	45.67	21.11	15.32	15.03	14.44

试验结果表明，SJ－22 是一种缓慢作用的压裂液破胶促进剂，与地层含少量水和地层的作用下，有利于压裂液 pH 值降低，按工艺要求达到压裂液的降黏返排，破胶促进剂 SJ－22 的使用浓度根据压裂工艺的时间而定。破胶促进剂 SJ－22 在董 68－58 井使用，有效提高了压后压裂液返排率。

(3)常规破胶剂性能评价。

由于小分子稠化剂压裂液也是植物胶类稠化剂，也可以用氧化破胶剂来降低液体的黏度。表 3－15 是不同温度下，不同过硫酸铵(APS)加量条件下的破胶试验结果。实验结果表明，该体系使用常规的破胶剂 APS 能完全破胶，破胶性能满足现场施工要求，但降解后的液体不能再循环使用。

表 3－15　CJ2－3 小分子压裂液破胶液黏度

APS 加量，%	破胶液黏度，mPa·s/破胶时间，min		
	50℃	60℃	70℃
0.02	—	—	10.6/25
0.04	—	5.10/40	—
0.06	9.85/70	4.76/30	—
0.10	7.89/35	—	—

3.6.5 压裂液伤害分析

在压裂过程中，随着压裂液注入形成裂缝，裂缝中压裂液不断滤失，当裂缝闭合后，裂缝中压裂液进一步浓缩，稠化剂浓度相对增加，并且破胶剂浓度发生变化。通过对常规瓜尔胶硼交联压裂液滤失试验分析，压裂液中羟丙基瓜尔胶浓度和过硫酸铵浓度在滤失前、滤饼、滤液中的变化，试验结果见表3－16。

表3－16 压裂液滤失前后过硫酸胺和瓜尔胶的浓度变化

品　名	羟丙基瓜尔胶，%	过硫酸铵，%	破胶剂/HPG
压裂液	0.35	0.09	0.25
滤饼	3.13	0.21	0.07
未滤出液	0.39	0.08	0.22

可见，常规瓜尔胶硼交联压裂液在滤失之后，压裂液中破胶剂浓度分布不合理，滤饼中瓜尔胶浓度很高，而过硫酸铵含量相对较低（压裂液中破胶剂与瓜尔胶的比值为0.25，而滤饼中仅为0.068）。致使滤饼不能破胶或破胶不彻底，破胶剂未能充分发挥作用，势必造成对基质渗透率的伤害。

而CJ2－3小分子压裂液的破胶可按以下两种方式进行：

（1）通过地层的中和作用，达到降低压裂液自身的pH值而破胶；

（2）对于产液量较低的井，在压裂液中添加具有延迟作用的破胶促进剂SJ－22，在一定温度下有效控制破胶时间。

在地层环境条件下，小分子稠化剂压裂液依然形成滤饼，降低液体的滤失，提高液体效率，降低前置液的用量。尽管形成的滤饼仍然是压裂液的浓缩胶，但在施工完成后，随着地层的缓冲作用，压裂液体系的pH值降低，破胶成低黏液体，滤饼得到清除，解除了对基质渗透率的堵塞，对支撑裂缝的伤害较小。

3.6.6 CJ2－3小分子压裂液的应用特性

CJ2－3体系采用特殊的硼交联剂体系，该体系在pH值低于8.0时不能交联，为基液黏度；当pH值高于8.5时，CJ2－3体系开始交联，且比常规瓜尔胶具有更好的黏弹性。

施工过程中的CJ2－3小分子压裂液体系性能的变化过程：

（1）当支撑剂被混合泵送时，体系为高pH值（≥8.5）而黏度低的基液。

(2)交联剂注到高 pH 值的基液中,可形成一种携砂性能好、高强度的压裂液交联体系。由于体系中可以含或不含任何破胶剂,因此这种压裂液性能稳定,能耐长时间泵送所产生的剪切降解和热降解。

(3)一旦压裂作业完成和交联剂注入停止,地层就像一个巨大的 pH 值缓冲器,使得体系的 pH 值降低。pH 值降低引起压裂液中的交联作用失效,从而使压裂液体系恢复到初始的基液黏度,因此压后的压裂液破胶液能有效地从裂缝中排出。

4　小分子瓜尔胶压裂液体系现场实践及配套技术

4.1　西峰油田长 8 油藏压前储层综合评价

储层地质特征研究是实现油田经济有效开发的基础，只有充分了解储层构造、岩性和储层物性等特征，为压裂开发研究中工作液和添加剂选择，以及优化液体配方和压裂工艺参数指明方向。通过开展压裂地质特征研究，进行储层改造难点分析，明确了研究方向，制定了总体思路和相应的技术对策。

4.1.1　研究区域地质简况

4.1.1.1　西峰油田概况

西峰油田位于甘肃省庆阳县驿马乡～宁县董志乡境内，北起庆阳，南到宁县，西自镇原，东到合水固城川，勘探面积 5000km^2，石油总资源量 10×10^8t 地质储量。地面海拔 1050～1460m，相对高差 410m 左右。地表为第四系黄土覆盖，厚 150～280m。西峰油田位置见图 4－1。

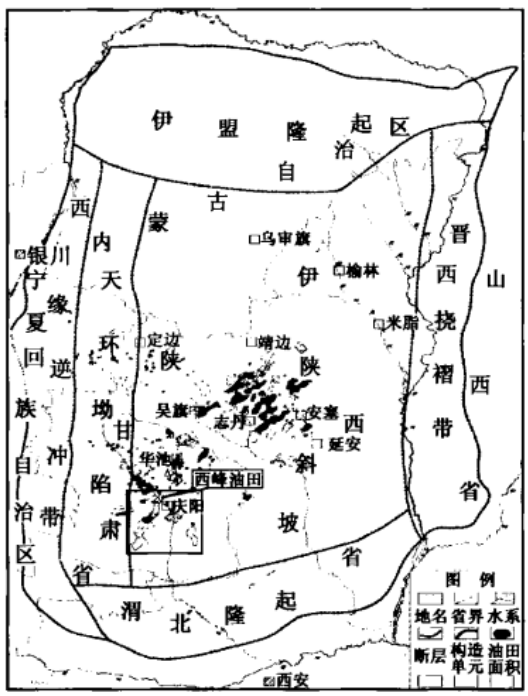


图 4－1　西峰油田位置图

4.1.1.2　开发简况

2000 年西 17 井获得重大突破，长 8 层获得日产 40.8m^3 的高产工业油流，拉开了西峰油田勘探开发的序幕。2001—2002 年在西 13 和西 17 井区开展超前注水试验，建产能 10×10^4t 以上，试验区单井产量达到 6t 以上，获得成功。2003—2008 年大规模建产，三年累计建产 200×10^4t。针对西峰油田特低渗透油藏的特点，依靠科技建产，应用油藏工程、采油工程、地面工程等方面 18 项主体技术进行统一协调、整体考虑，建成西峰特色的低

渗透油田。

4.1.2　西峰油田长 8 储层基本特征

4.1.2.1　沉积构造特征

西峰油田位于鄂尔多斯盆地伊陕斜坡的中段，构造的基本形态为一个由东向西倾伏的单斜，坡度较缓，平均地层坡降 5 ~ 10m/km，局部有微弱鼻状构造，这些鼻状构造在区域上控制了含油的分布。主力油层长 8 埋藏较深，为 1700 ~ 2220m，砂体厚度在 10 ~ 30m，沉积相为三角洲前缘亚相并以三角洲前缘水下分流河道与河口坝为主。

4.1.2.2　储层特征

4.1.2.2.1　岩性及组分特征

白马 ~ 董志长 8_1 储层以细 ~ 中粒长石岩屑砂岩为主，次为细 ~ 中粒岩屑长石砂岩，还有少量极细 ~ 细粒岩屑砂岩。白马区碎屑成分中长石含量占 32.3%、石英占 28.4%、岩屑占 24.0%；董志区碎屑成分中长石含量 33.0%，石英含量 27.1%，岩屑含量 23.1%，董志区长 8_2 碎屑成分中长石含量 29.2%，石英含量 24.0%，岩屑含量 26.4%。与开发状况较好的王窑、五里湾、盘古梁相比，西峰油田长 8 储层长石含量低，岩屑含量高。白马 ~ 董志长 8_1 填隙物特征与盘古梁相似，以绿泥石、水云母、方解石、硅质为主，含量也基本相当，填隙物含量平均 12.0%，其中黏土占 41.7% 左右、碳酸盐岩约占 25.0%，水云母占 15.0%，硅质占 15.6%，其他 2.5%。可见黏土质胶结是其最主要的胶结物（见表 4 -1）。

表 4 -1　岩矿薄片统计结果对比表

油田	区块	层位	碎屑含量，%				填隙物含量，%						
			石英类	长石类	岩屑	其他	高岭石	水云母	绿泥石	方解石	硅质	白云石	浊沸石
安塞	王窑	长 6	21.3	49.9	—	—	—	0.2	8.2	1.7	0.6	—	0.7
靖安	五里湾	长 6	21.4	49.2	7.3	4.1	—	0.9	4.9	0.7	1.2	—	—
	盘古梁	长 6	20.8	49.7	8.4	7.6	—	1.6	4.0	2.2	1.5	—	—
西峰	白马	长 8	28.4	32.3	24.0	5.1	1.7	1.1	3.2	0.8	2.0	—	—
	董志	长 8	27.1	33.0	23.1	4.4	0.3	1.6	3.3	0.5	1.6	—	—

X 衍射分析表明（见表 4 -2），西峰油田黏土矿物以伊利石、绿泥石、高岭石、伊/蒙有序间层矿物为主，伊利石含量 13.0% ~46.0%，平均 30.5%；绿泥石含量 17.0% ~48.0%，平均 40.1%；高岭石含量 6.0% ~23.0%，平均 11.9%；伊/蒙间

层含量7.0% ~36.0%，平均17.7%，混层比小于10.0%。黏土分析与已开发区块相比，绿泥石含量低，伊利石、高岭石含量高。

表4-2 X衍射分析结果对比表

油田	区块	层位	伊利石，%	高岭石，%	绿泥石，%	伊/蒙混层，%	伊/蒙混层比，%
安塞	王窑	长6	5.0	—	95.0	—	—
靖安	五里湾	长6	5.0	—	82.0	<10.0	13.0
	盘古梁	长6	12.3	—	76.2	10.9	11.5
西峰	白马	长8	29.0	12.8	45.3	13.8	<10.0
	董志	长8	32.8	11.7	34.8	20.7	<10.0

4.1.2.2.2 *岩石结构特征*

西峰油田长8油层岩性致密，风化程度中等，颗粒分选中~好，细砂级占55.3% ~73.9%，中砂级占18.3% ~27.9%，与开发状况较好的王窑、五里湾、盘古梁长6油层相比，细砂含量稍偏低，中砂含量偏高。接触方式为线接触，磨园度次棱状，胶结类型主要有孔隙式胶结、薄膜式胶结及压嵌—孔隙胶结等，结构成熟度较高。

4.1.2.2.3 孔隙结构特征

(1)孔隙类型。

西峰油田长8储层孔隙类型以粒间孔、长石溶孔等为主，岩屑溶孔、微裂隙、晶间孔少见。根据薄片、X衍射、扫描电镜及粒度分析等结果，西峰油田长8储层由于孔隙中常见自生石英及长石加大，绿泥石、伊利石黏土充填导致面孔率低。由表4-3可以看出，西峰油田长8储层的面孔率与城85长8、吴410长6相似。

表4-3 西峰油田长8砂岩储层孔隙组合特征表

油田	区块	层位	面孔率，%	粒间孔，%	溶蚀孔，%
安塞	王窑	长6	6.03	4.60	1.43
靖安	五里湾	长6	8.14	5.83	2.31
	盘古梁	长6	6.05	4.24	1.81
城壕	城85	长8	3.00	1.20	1.80
吴旗	吴410	长6	3.58	3.16	0.30
西峰	白马	长8	3.89	2.88	1.08
	董志	长8	3.76	2.00	1.41

(2)微观孔隙结构特征。

由于铸体图像孔隙在反映孔隙和喉道的几何形态、大小和互相配置关系方面虽然较直观,但分辨率较差,本次在储层微观孔隙结构研究中,除应用了常规毛管压力方法外,还应用了恒速压汞方法对孔喉结构进行更加精细的研究。

① 常规压汞分析。

通过对15口井共计41块样品的压汞资料分析,西峰油田白马区长8储层排驱压力为0.07~1.50MPa,平均0.62MPa;最大汞饱和度为70.90%~97.96%,平均80.11%;退出效率为17.30%~38.91%,平均27.29%。董志区长8储层排驱压力为0.37~1.84MPa,平均0.92MPa;最大汞饱和度为59.20%~84.80%,平均76.06%;退出效率为21.70%~37.70%,平均29.03%,可以看到白马区长8_1油层的排驱压力、中值压力、中值半径及孔隙度、渗透率明显好于董志区。但分选较董志区差,退汞效率较低。

② 恒速压汞分析。

常规压汞不能区分储层岩石的喉道和孔隙,恒速压汞从4个方面对岩样内部的喉道发育特征进行分析:一是喉道半径大小及其分布特征;二是喉道个数;三是喉道体积;四是孔喉半径比等。喉道半径越大表示渗流的通道越宽,喉道个数越多表示渗流的通道个数越多,喉道体积是喉道半径大小、喉道个数等的综合反映。

图4-2是恒速压汞下不同渗透率储层喉道半径特征。从对比图可以看出:储层物性越好,喉道半径分布范围大,从细喉到粗喉均有分布。随着物性变差,分布范围变窄,细喉占的比例增加,粗喉占的比例明显减少;而孔隙半径的变化不大。说明影响储层渗透率的主要因素是喉道的大小及个数。白马区以1.0~3.0μm孔、喉半径分布频率特征为主,平均喉道半径为0.95μm,孔隙半径为125μm,有效孔喉半径比为132;董志区以0.5~1.0μm的孔、喉半径分布频率特征为主,平均喉道半径为0.58μm,孔隙半径为128μm,有效孔喉半径比为221。

根据对长8储层进行铸体薄片、常规压汞及恒速压汞的综合研究,结合岩石的物性参数,认为西峰油田长8储层以中孔~中、细喉为主和小孔、细喉型为主,并可见少量大孔中细喉型。白马区以中孔~中细喉为主,董志区以中孔~细喉、微细喉为主。

4.1.2.2.4　储层物性特征

在西峰油田目前开发的主要区块中,白马区长8物性最好,岩心平均分析孔隙度10.10%,渗透率$1.77\times10^{-3}\mu m^2$;董志长8物性次之,岩心分析平均孔隙度

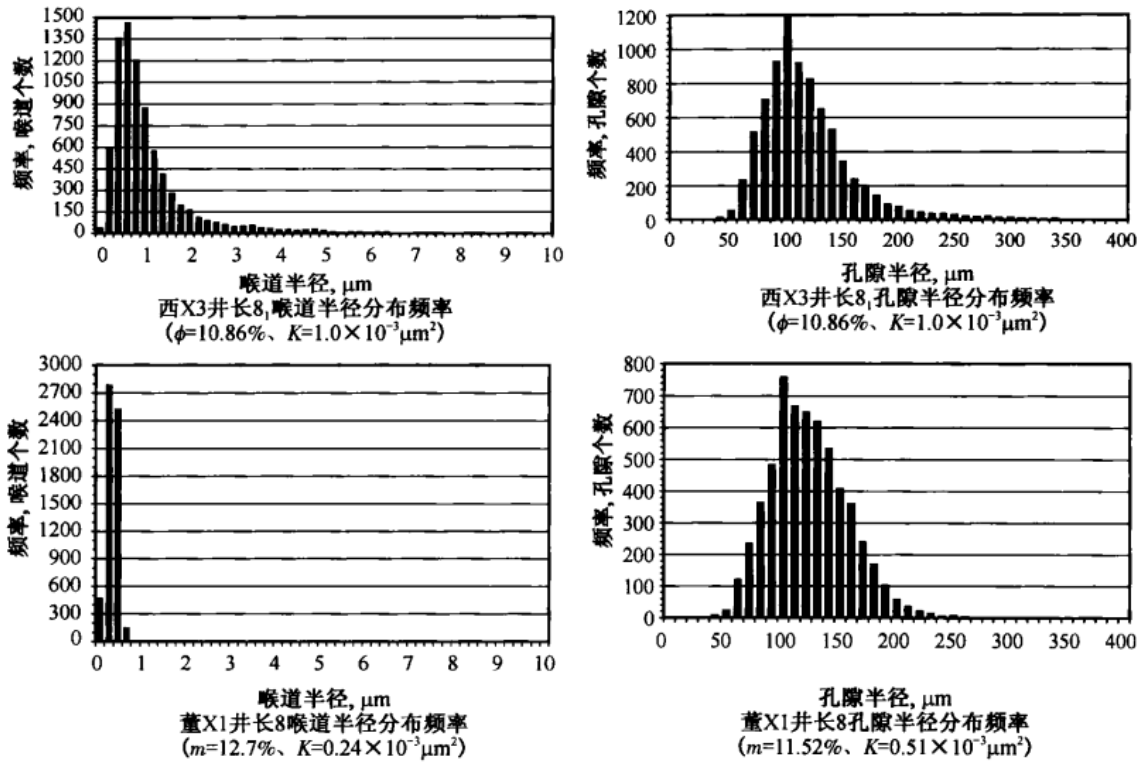


图 4－2　西峰油田不同渗透率级别的孔、喉半径分布频率图

9.35%，渗透率 $0.59\times10^{-3}\mu m^2$，总体上属低孔、低渗储层，压裂改造总体思路立足于增加支撑缝长，扩大泄油面积，提高单井产量。相对而言，董志区砂层厚度和油层厚度大，孔隙度和渗透率更低，改造难度大。

(1)天然裂缝发育特征。

天然裂缝是本研究区主要的孔隙类型之一。不管在岩心、薄片、工业、吸水指示曲线和压裂施工曲线反映上，都可以看到裂缝的存在。

岩心上观察到的裂缝有垂直裂缝、斜交裂缝和顺层裂缝。其中又以斜交裂缝中的高角度斜交裂缝最为发育，低角度的斜交裂缝不太发育；垂直裂缝在本区也很常见。

根据西峰长 8 油层 33 口井岩心观察，有 14 口井见到裂缝，占 42.4%。在 14 口井中，见到垂直缝的 8 口井，多数为一条缝，缝长 30～100cm，开启缝宽 0.3～1.0mm。水平缝多为成岩缝，呈组合出现，出现水平缝的砂层厚度一般为 5～30cm，缝长小于 1cm，开启缝宽 0.3～0.6mm，裂缝密度 2 条/cm。

通过薄片与电镜扫描图片中观察到粒间微缝、溶蚀微缝，多为开启缝，但规模较小，主要出现在河道砂岩与河口坝砂岩中。

工业 CT 分析的微裂缝：该类裂缝主要出现在细纱岩中（图 4－3、图 4－4、图 4－5）。

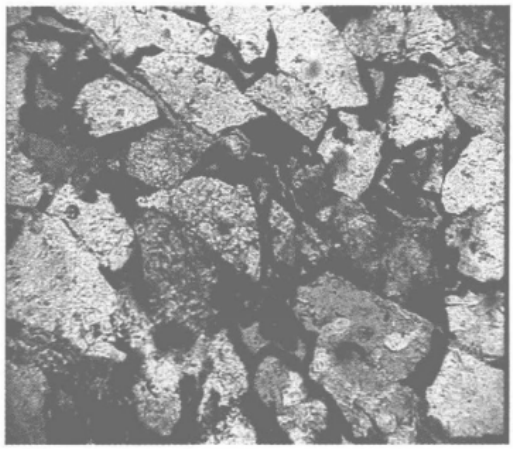


图 4－3　西 X 井微裂缝、沿微裂缝长石溶蚀

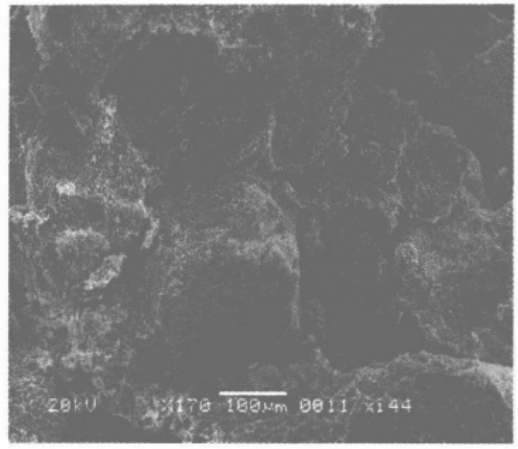


图 4－4　西 X 井长粒间缝将孔隙连通

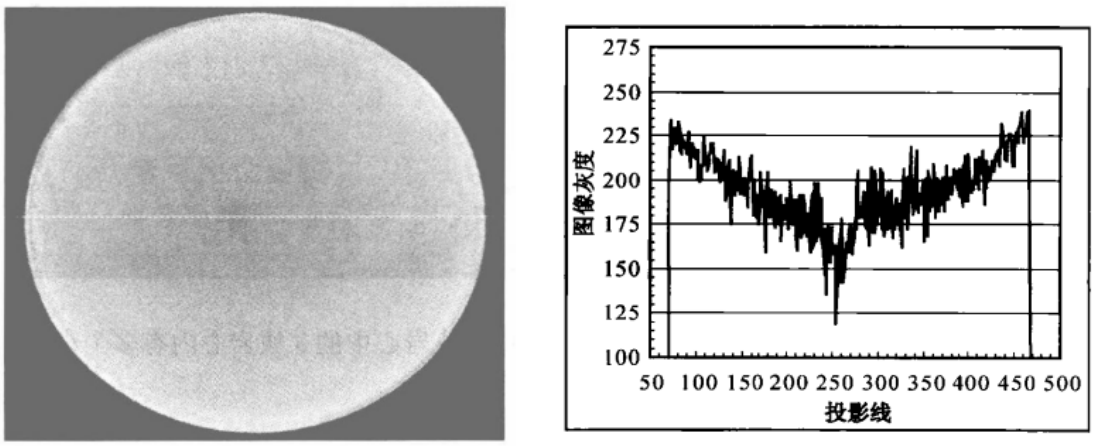


图 4－5　白马区全直径岩心中间横截面的高分辨 X－CT 图像（左）及其投影线图（右）

天然微裂缝在西峰油田以高角度裂缝及层间缝为主，未充填，对连通孔隙，提高储层的渗滤能力起到了良好的作用。天然微裂缝的发育程度是影响油层渗透率变化的一个重要因素，由岩心观察、薄片观察及工业 CT 分析可知，西峰油田白马区长 8 油层中天然微裂缝发育，特别是粒间缝较发育。微裂缝越发育，渗透率越高，如西 23 井在裂缝发育段渗透性可高达 $26.0\times10^{-3}\mu m^2$ 以上。在西 19－17 井的河道砂体中出现局部的相对高渗区，其主要原因是在相对高渗区粒间缝较发育，由于裂缝发育，酸性水进入溶蚀，扩大了裂缝，沟通并扩大了部分孔隙，提高了砂岩的渗透性，如西 17 井区平均渗透率大于 $2.0\times10^{-3}\mu m^2$。此外在薄片观察中

也发现有含量在0.1% ~0.5%的微裂缝,同时在岩心中发现有垂直裂缝存在。

相对而言,董志区区域天然裂缝不发育,砂岩的渗透性较差,但也有个别井点取心和5700成像测井有少量天然裂缝显示(图4-6)。

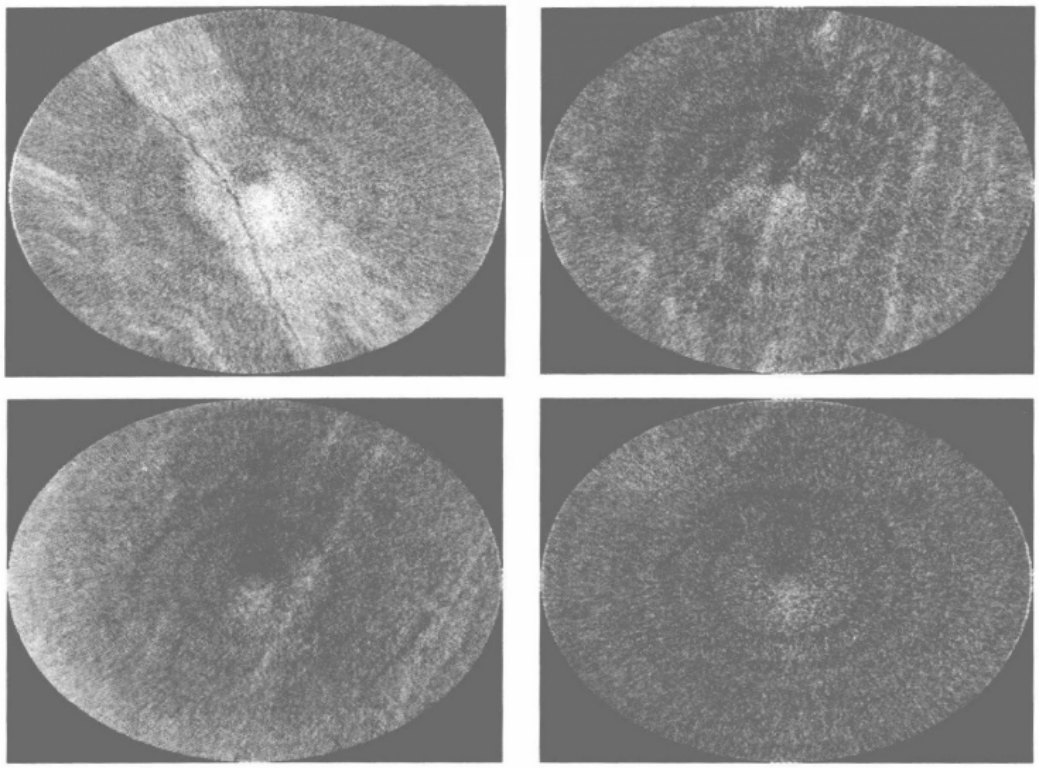


图4-6 董志区全直径岩心高分辨X-CT图像4块岩心中的3块岩心内有多个小裂缝

(2)储层隔夹层特征。

白马区长8储层砂体分布稳定、厚度较大,上部具有一套与长7分隔的泥岩标志层,是较好的缝高遮挡层,适宜于较大规模的压裂作业。在目的层段内一般都存在泥质含量相对较高的薄夹层或干层,不能作为有效遮挡,在压裂方式的选择上应以合压为主。

董志区的长8储层砂体厚度变化大,隔夹层多,遮挡层条件不一,总体上目的层段内的薄夹层或干层,不能有效遮挡,在压裂方式的选择上应以合压为主。部分井油层段间有纯泥岩层或泥质含量高且厚度较大的夹层,在压裂方式的选择上可考虑分层改造。

4.1.2.3 油藏类型特征

西峰油田主力油藏长8油藏是在区域构造的配合下,主要受岩性控制,属岩

性油藏;属低渗、低压、高饱和油藏。

4.1.2.3.1　储层平面分布特征

在沉积微相研究的基础上,对长 8_1 储层进行了分析。西峰长 8_1 储层砂体的展布与沉积相带的展布一致,呈北东方向,砂层累计厚度最大可达 31.5m,平均厚度约 15m 左右。砂层厚度在垂直砂体走向上变化较大,由中部向边部厚度变薄,岩性变细,物性变差。在纵向上砂体分布呈现比较明显的条带状。发育三条近于平行的砂体分布带,由于沉积时水下分流河道不断的分叉、交汇,砂体分布呈薄厚不一的网状交织,长 8_1^1 与长 8_1^3 则表现为网状砂体。主力含油层长 8 储层集中分布在西 134 等井连线一带,砂层厚度 15 ~25m。沿主体砂带两侧砂层厚度呈周期性变化,在垂直砂体方向由中心向两侧变薄。

4.1.2.3.2　储层纵向分布特征

多井剖面储层分布是在单井砂体基础上,通过沉积时间单元对比,了解储层的剖面展布特征。从沉积旋回上看,长 8 小层发育三套厚度相对大的沉积体,砂体相对较稳定,连通性较好。

上部长 8_1^1 以泥质岩沉积为主,砂体主要发育小规模的水下分流河道与小型河口坝砂岩,厚度一般 2 ~8m,以致密砂层为主,储集性较差。

中部长 8_1^2 层沉积厚度一般 15 ~25m,砂层发育,主要发育两期水下分流河道与河口坝复合砂体。其中董志为上下两套砂体发育区,白马为后期砂体发育区,砂体纵向上连通,砂层的厚度分布比较均匀,侧向延伸稳定,在砂层内分布 0 ~4 个较薄的泥(钙)质岩夹层,厚度小,延伸长度也小。该小层是长 8_1 的主要含油层,油层累计厚度一般 5 ~16m。

下部长 8_1^3 小层与上部长 8 相近,以泥质岩沉积为主,砂体主要发育小规模的水下分流河道与小型河口坝砂岩,厚度一般 2 ~8m,以致密砂层为主,储集性较差。

油层埋藏深度较深,主力油层长 8 在 1900 ~222m,砂体厚度在 10 ~30m,基本无边、底水,属岩性致密油藏,地层驱动能量弱。

4.1.2.4　储层流体特征

西峰油田长 8 地层原油黏度小(1.00 ~2.15mPa·s),地层原油密度 0.75g/cm^3,体积系数 1.297,气油比 80.1 ~118.8m^3/t,天然气相对密度 1.03 左右。长 8 地层水矿化度为 10.19 ~49.35g/L,水型为 $CaCl_2$ 型,pH 值 6.0。

4.1.2.5 储层压力及温度

西峰油田董志油层原始地层压力 15.00MPa，饱和压力 9.44MPa，饱和压差 5.56MPa，白马油层原始地层压力 18.10MPa；饱和压力 11.72MPa，饱和压差 6.38MPa；地层温度一般在 60.60～73.50℃。可以看出，由于本区地层温度相对较高，地层压力较低，所以要求本区压裂液具有良好的耐温、耐剪切性及对储层有较低的伤害性。

4.1.3 储层敏感性及润湿性评价

4.1.3.1 速敏评价

速敏试验是在同一岩心上逐级提高地层水驱替速度，寻找能使地层微粒发生运移，因堵塞喉道而引起的渗透率突降的临界流速及地层的最大伤害程度，试验的目的是了解流体流动速度与储层渗透率变化关系，找出储层发生速敏的临界流速，根据试验结果，选择合理的压裂施工、排液及投产参数，减小对储层伤害。

速敏试验表明：白马长 8 储层，平均临界流速为 13.7m/d，伤害率为 12.3%，速敏程度为弱～无速敏；董志长 8 储层，平均临界流速为 8.05m/d，伤害率为 27.3%，速敏程度为弱速敏。

4.1.3.2 水敏评价

储层的水敏性是指与储层不配伍的外来流体进入储层后引起黏土膨胀、分散和运移，从而导致渗透率下降的现象，水敏评价的目的就是了解这一膨胀、分散和运移的过程，以及最终使储层渗透率下降的程度，为压裂液及其他入井工作流体的优化选择提供基础依据。

由水敏试验结果表明：白马长 8 储层平均水敏指数为 0.51，属于中等水敏；董志长 8 储层，平均水敏指数为 0.36，属于中等偏弱水敏。

4.1.3.3 酸敏评价

储层的酸敏性是指酸液进入储层后与储层中的酸敏矿物作用产生凝胶、沉淀或释放微粒，致使储层渗透率下降。导致储层伤害的形式主要有两种，一是产生化学沉淀或凝胶，二是破坏岩石原有的结构，产生微粒。储层敏感性评价结果对储层改造方式选择、压前预处理和压后裂缝壁面清洗工作液的优化选择、注水井增注措施的选择具有重要意义。

由酸敏评价结果表明（见表 4－4）：白马长 8 储层平均酸敏指数为 0.13，属于

弱酸敏;董志长 8 储层,平均酸敏指数为 0.16,属于弱酸敏。

表 4-4　西峰油田敏感性评价汇总表

区块	层位	水敏评价		酸敏评价		速敏评价	
		水敏指数	评价结果	酸敏指数	评价结果	速敏指数	评价结果
白马	长 8_1	0.51	中等~中等偏弱	0.13	弱~改善	0.12	弱~无
董志		0.36		0.16		0.27	

西峰油田长 8 储层敏感性主要表现出弱~无速敏、中等偏弱水敏、弱酸敏。但储层孔喉细小,孔喉比大,容易造成较强的水锁伤害。

4.2　小分子压裂液体系现场应用及配套技术

4.2.1　现场试验概况

在西峰油田进行了 18 口井的 CJ2-3 小分子瓜尔胶压裂液体系现场试验。现场施工顺利,试验井试油平均产量为 27.6m^3/d,取得较好的改造效果,试验过程遵循循序渐进的原则,现场试验具体步骤如下:

(1)首先在 X30-031、X30-036 两口井进行 CJ2-3 体系的现场应用试验,主要试验该压裂液体系的交联携砂性能,试验中应用了破胶剂;

(2)在 X42-038 井进行试验没有使用破胶剂,压裂液完全依靠地层破胶,测试返排液的性能和回收使用性能;

(3)在 X67-56 井和 X68-58 井进行压裂液的循环回收再利用试验,并在 X68-58 井应用了破胶促进剂 SJ-22。

试验分三个阶段循序渐进进行,每一个阶段都设计试验目标,在室内试验的基础上精心进行现场实验。试验结束后,进行单井、单项总结分析,对下阶段试验提出修改措施,然后进行大面积的推广应用。试验井物性、施工数据及试油产量见表 4-5。试验井的平均油层厚度为 13.6m,电测渗透率 $1.92\times10^{-3}\mu m^2$,孔隙度 11.40%,平均加砂量 29.2m^3,排量 1.9m^3/min,试油产量 29.7m^3/d。小分子压裂液试验井与周围临井相比,试油和投产产量得到提高,返排率增加,压裂液实现了循环回收再利用。

表 4-5　试验井储层地质和试油压裂数据表

井号	厚度 m	储层参数				施工参数			产油 m^3/d
		电阻率 Ω·m	视孔隙度 %	水饱和度 %	渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	砂量 m^3	砂比 %	排量 m^3/min	
X36-36	11.8	42.67	11.38	42.84	1.15	30.0	30.5	2.0	20.1
X36-38	8.5	39.00	11.68	42.53	1.01	25.0	35.4	2.0	42.6
X37-38	9.9	44.76	10.89	45.00	0.99	25.0	25.5	1.8	28.5
X37-37	5.8	42.07	10.79	43.82	1.04	25.0	25.5	1.8	23.4
X37-39	10.6	39.30	10.65	49.91	2.25	30.0	30.5	2.0	26.7
X37-36	14.4	44.22	11.08	36.41	1.31	40.0	36.2	2.4	33.3
X22-020	19.9	73.23	11.44	61.84	0.65	40.0	36.6	2.2	33.0
X22-020	19.9	73.23	11.44	61.84	0.65	40.0	36.6	2.2	33.0
X23-020	19.8	71.05	11.97	65.06	1.38	40.0	36.1	2.4	36.0
X22-021	24.2	91.96	12.55	73.68	2.25	40.0	35.6	2.4	60.0
X36-29	9.5	11.64	11.85	45.31	3.33	15.0	31.0	1.4	15.3
X37-30	12.3	12.65	12.25	49.73	4.18	30.0	35.6	1.8	34.8
X41-35	8.4	10.24	11.15	49.88	2.68	15.0	31.0	1.6	23.5
X41-36	8.1	12.30	12.19	44.69	2.83	25.0	30.9	1.4	18.3
X30-031	16.9	118.62	9.20	37.27	1.52	20.0	27.1	1.6	21.9
X30-036	11.7	47.21	10.30	39.27	1.51	30.0	35.3	1.8	38.4
X42-038	15.5	40.50	11.60	45.30	1.86	30.0	35.9	1.8	23.1
X67-56	21.7	25.98	11.10	44.34	1.84	30.0	36.6	1.8	12.0
X68-58	16.0	36.10	13.68	42.74	2.22	35.0	35.9	1.8	43.5
平均	13.6	44.60	11.40	47.82	1.92	29.2	32.8	1.9	29.7

4.2.2　交联携砂性能试验

首先进行了 CJ2-3 小分子瓜尔胶压裂液体系的交联携砂性能试验，试验中应用了破胶剂，试验井号为 X30-031、X30-036 两口井，试验过程中加入破胶剂，保证压裂液的破胶返排，X30-031 井和 X30-036 井的试验区别主要是交联剂的使用浓度有差异。

4.2.2.1　试验井的地质情况

X30-031 井和 X30-036 井是西峰油田白马南西缘的两口产建油井，储层地

质情况见表4－6。从储层地质情况看，两口试验井均属低压、低渗，特别是X30－031井的电阻高，证明油层中含有电阻较高的沥青质，压裂改造难度比较大。

表4－6　X30－031和X30－036井的储层地质情况

井号	油层井段 m	厚度 m	电性						综合解释结果
			电阻率 Ω·m	孔隙度 %	渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	视水饱和度 %	Δt μs/m	泥质 %	
X30－031	2197.6～2200.0	2.4	76.8	9.90	1.12	43.24	217.97	20.07	干层
	2200.0～2204.5	4.5	116.9	9.93	1.06	34.87	218.11	12.93	油层
	2205.9～2211.5	5.6	128.9	9.45	0.58	34.56	215.54	11.85	油层
	2212.3～2219.1	6.8	111.3	8.50	0.01	41.08	210.46	15.39	致密油层
X30－036	2142.1～2146.5	4.4	43.6	10.89	1.14	38.86	223.32	20.57	油层
	2147.3～2149.0	1.7	49.7	9.96	0.56	39.40	218.27	17.97	油层
	2149.0～2150.5	1.5	45.8	8.89	0.01	45.40	212.47	14.84	干层
	2151.0～2156.6	5.6	49.3	9.93	0.40	39.56	218.09	11.48	油层

4.2.2.2　压裂过程

(1)X30－031井：压裂用石英砂25m^3，平均砂比27.1%，排量1.8m^3/min，入地液98.4m^3，破裂压力36.3MPa，工作压力21.6MPa，停泵压力12.8MPa。施工曲线见图4－7。

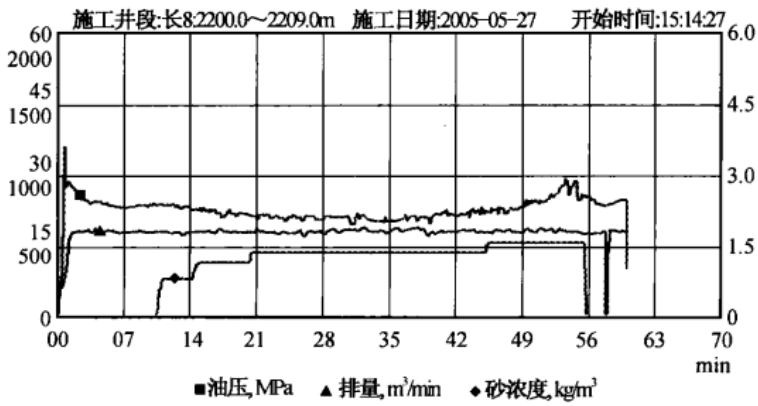


图4－7　西30－031井压裂施工曲线

(2)X30－036 井:压裂用石英砂 30m³,平均砂比 35.3%,排量 2.0～2.4m³/min,入地液 113.4m³,破裂压力 30MPa,工作压力 23MPa,停泵压力 13MPa。见图4－8。

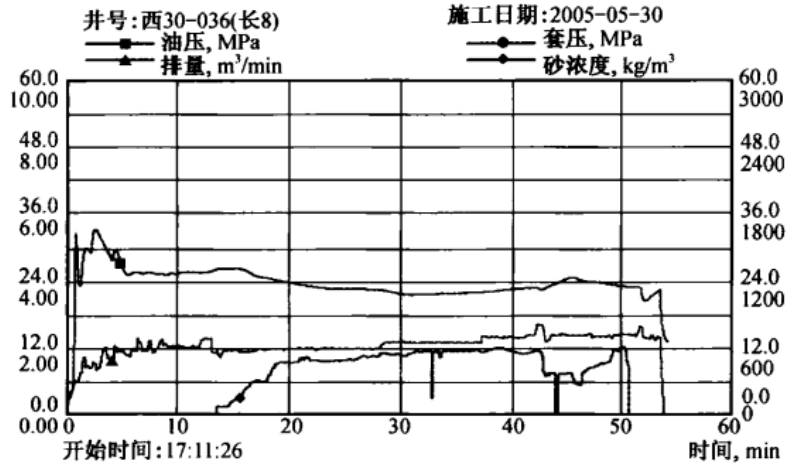


图 4－8　西 30－036 井压裂施工曲线

从压裂过程和施工曲线可以看出,小分子稠化剂压裂液体系现场施工压力平稳,施工顺利,施工过程后期压力稍微上升,这是认为压裂液在地层中滤失小,压裂液聚集在裂缝中形成的压力上升,这与常规瓜尔胶压裂液因滤失造成的压力降低是有区别的。

4.2.2.3　试油情况

对 X30－031 井和 X30－036 井进行了试油,X30－031 井,抽时 28h,抽深为 1200～1900m,动流面 1750m,试油产量达到 21.9m³/d,返排率 84.6%;X30－036 井,抽时 14h 后出纯油,试油 38.4m³/d,返排率 72.6%。可以看出这两口井在使用小分子稠化剂压裂液进行压裂改造取得了很好的效果。

4.2.3　压裂液循环回收检测

4.2.3.1　X42－038 井试验

在 X42－038 井进行实验没有使用破胶剂,检测返排压裂液的性能和回收再利用的压裂液性能。

(1)试验井的地质情况。

从储层地质情况看(表 4－7),X42－038 试验井储层相对较好,水饱和度也较高,具有一定的束缚水,压裂液可通过与地层的电解质交换,使得压裂液的 pH 值降低到 8.5 以下,达到降黏返排的目的。

表 4－7　X42－038 井的储层地质情况

井号	油层井段 m	厚度 m	电性						综合解释结果
			电阻率 Ω·m	孔隙度 %	渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	水饱和度 %	Δt μs/m	泥质 %	
X42－038	2118.8～2134.3	15.5	40.5	11.60	1.95	45.30	227.17	20.94	油层
	2138.8～2140.4	1.6	30.9	12.38	2.55	48.37	231.35	25.16	油层
	2141.9～2143.9	1.6	33.0	11.19	1.59	51.19	224.95	22.17	油层

(2)压裂施工过程。

施工共加入石英砂 30m³，平均砂比 35.9%，排量 1.8～2.6m³/min，入地液 112.1m³，破裂压力 29MPa，工作压力 27MPa，停泵压力 20MPa，见图 4－9。

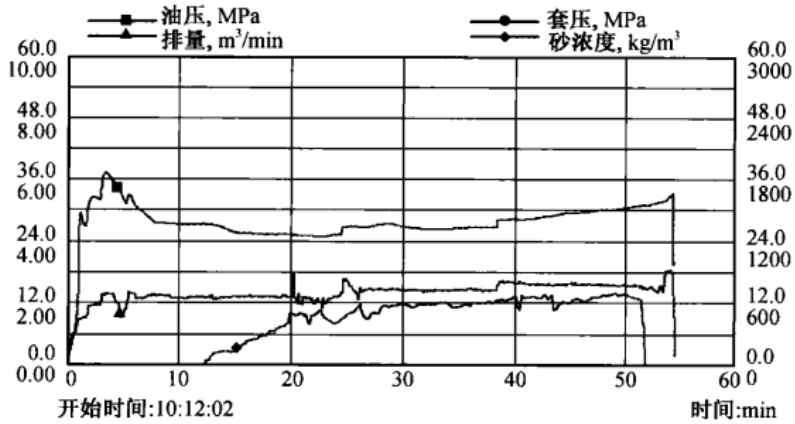


图 4－9　X42－038 井压裂施工曲线

从压裂过程和施工曲线可以看出，体系现场施工压力平稳，施工顺利，施工过程后期压力稍微上升，同样说明压裂液在压裂缝中的滤失较低。

(3)试油情况。

对 X42－038 井进行了试油，试油结果：抽时 43.5h，抽深 1900m，动液面 1800m，油 23.1m³/d，返排率 92.9%，氯根 12592mg/L。可以看出，该井压裂改造取得了很好的效果。

4.2.3.2　X67－56 井和 X68－58 井试验

试验井的地质情况如表 4－8 所示。X67－56 井压裂施工加入石英砂 30m³，平均砂比 36.3%，排量 2.0m³/min，入地液 103.5m³，破裂压力 36.3MPa，工作压力 23MPa，停泵压力 13MPa。

表 4－8　X67－56 井和 X68－58 井的储层地质情况

井号	油层井段 m	厚度 m	电性						综合解释结果
			电阻率 Ω·m	孔隙度 %	渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	视水饱和度 %	Δt μs/m	泥质 %	
X67－56	1994.1～1998.1	4.0	25.2	11.01	45.27	2.07	223.97	27.31	油层
	2002.5～2006.2	3.7	26.8	11.03	43.66	2.14	224.08	20.03	油层
	2006.7～2015.8	9.1	25.5	11.66	42.82	2.81	227.83	17.26	油层
	2016.6～2018.6	2.0	27.1	8.37	56.37	0.01	209.70	27.83	干层
	2018.6～2023.5	4.9	26.9	10.19	46.91	1.28	219.52	18.49	油层
X68－58	2094.1～2096.3	2.2	40.1	10.99	0.79	48.99	223.85	20.91	油层
	2096.3～2098.8	2.5	43.0	8.15	0.04	62.94	208.50	14.14	干层
	2098.8～2110.4	11.6	35.4	14.30	2.75	41.19	241.75	14.87	油层
	2111.4～2113.6	2.2	35.8	13.07	1.85	44.66	235.08	10.85	油层

图 4－10 是 X67－56 井的压裂施工曲线，从图 4－10 可以看出，使用回收的压裂液进行添加剂的补充取得了很好的效果，压裂井产油量达到了 12.0m³/d，返排率达到了 72.6%。

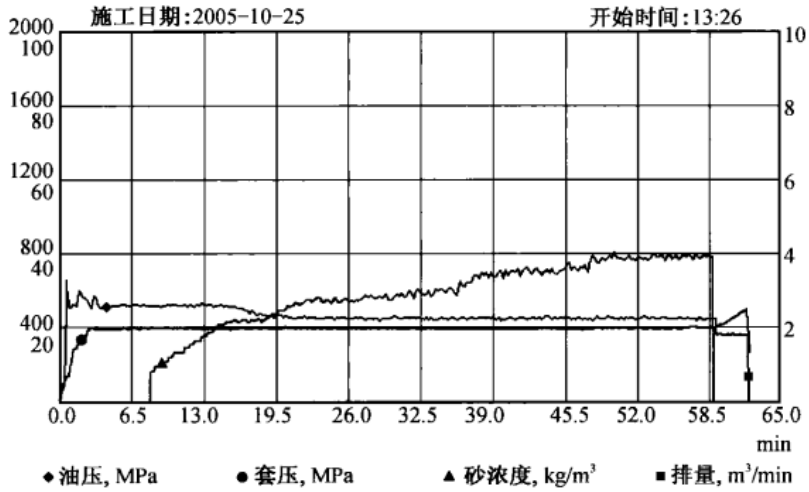


图 4－10　X67－56 井压裂施工曲线

将董 67－56 井的压后返排液回收，回收液 60m³，对回收液通过添加剂的补充形成新的压裂液。在董 68－58 井施工前对回收压裂液取样分析，测试样在温度 20℃时，基液黏度 11.38mPa·s，pH 值 9.0；新配压裂液 90m³，测试其黏度为

11.33mPa·s,pH 值 9.0;混合液小样最佳胶比为 100:0.5。董 68－58 井压裂用石英砂 35m³,平均砂比 35.9%,排量 1.8m³/min,入地液 121.4m³,破裂压力 36MPa,工作压力 22.5MPa,停泵压力 14MPa。

图 4－11 是 X68－58 井的压裂施工曲线,从图 4－11 可以看出,X68－58 井施工顺利,压后取得了很好的效果,日产油量 43.5m³/d,返排率 69.6%,试验取得了成功。

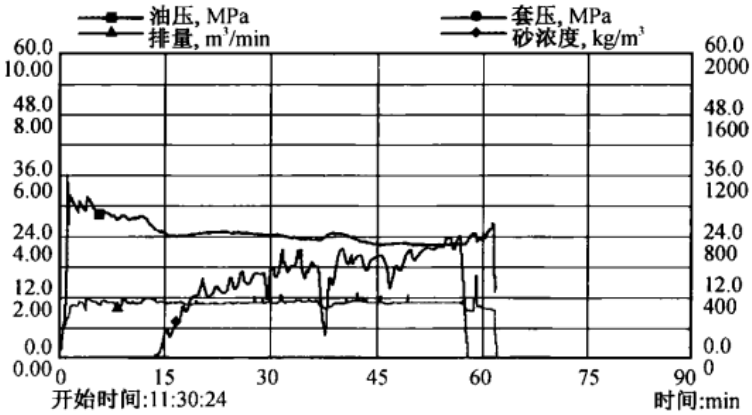


图 4－11　X68－58 压裂施工曲线

4.2.4　小分子压裂液现场试验效果分析

在西峰油田白马和董志进行了 18 口井体系的现场试验,现场试验顺利,试验井试油平均产量为 27.6m³/d,对比井为 22.0m³/d,平均产量提高了 14.1%,返排率提高 15.8%,取得较好的改造效果。18 口试验井与临井的储层地质、试油压裂、及返排数据如表 4－9 所示。

表 4－9　试验井与邻井储层地质和试油压裂数据对比表

井别	井号	厚度 m	储层参数				施工参数		排量 m³/min	试排产量	
			电阻率 Ω·m	视孔隙度 %	含水饱和度 %	渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	砂量 m³	砂比 %		油 m³/d	水 m³/d
试验井	X30－031	16.9	118.62	9.20	37.27	1.52	20.0	27.1	1.6	21.9	0.0
对比井	X30－032	11.7	37.11	9.65	51.68	1.46	30	35.8	1.8	21.6	0.0
	X31－030	21.6	36.75	10.81	47.13	1.82	40	31.4	2.0	30.6	0.0
	X31－032	13 8	83.71	10.02	34.93	1.74	30.0	35.8	1.8	16.5	0.0
试验井	X30－036	11.7	47.21	10.30	39.27	1.51	30.0	35.3	1.8	38.4	0.0

续表

井别	井号	厚度 m	储层参数				施工参数		排量 m^3/min	试排产量	
			电阻率 Ω·m	视孔隙度 %	含水饱和度 %	渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	砂量 m^3	砂比 %		油 m^3/d	水 m^3/d
对比井	X30－035	13.6	23.97	11.66	54.76	1.68	30.0	36.3	1.8	36.0	0.0
	X28－037	16.1	50.72	10.68	36.78	1.85	15	28.6	1.4	21.6	0.0
试验井	X42－038	15.5	40.50	11.60	45.30	1.84	30.0	35.9	1.8	23.1	0.0
对比井	X42－039	12	42.57	9.28	40.62	1.46	25.0	30.6	1.6	7.8	0.0
	X42－037	15.1	35.29	10.29	43.84	1.86	30.0	34.2	1.8	14.1	0.0
试验井	X67－56	21.7	25.98	11.10	44.34	1.84	30.0	36.3	1.8	12.0	0.0
对比井	X67－55	15.8	58.89	10.94	40.63	1.74	35.0	31.4	1.8	21.6	0.0
	X68－56	25.5	37.36	11.26	42.14	1.82	40.0	36.4	2.0	19.2	0.0
	X66－56	14.6	31.59	11.23	54.95	1.97	35.0	36.2	1.8	9.1	0.0
试验井	X68－58	16.0	36.1	13.68	42.74	2.41	35.0	35.9	1.8	43.5	0.0
对比井	X69－57	25.9	37.07	12.58	41.19	2.15	45.0	36.9	2.2	34.2	0.0
	X69－58	18.3	43.71	12.34	38.45	2.32	30.0	35.7	1.8	24.0	0.0
	X67－58	21.8	60.42	10.30	39.44	1.92	30	36.3	1.8	9.6	0.0
试验井	X36－36	11.8	42.67	11.38	42.84	1.15	30.0	30.5	2.0	20.1	0.0
	X36－38	8.5	39.00	11.68	42.53	1.01	25.0	35.4	2.0	42.6	0.0
	X37－38	9.9	44.76	10.89	45.00	0.99	25.0	25.5	1.8	28.5	0.0
	X37－37	5.8	42.07	10.79	43.82	1.04	25.0	25.5	1.8	23.4	0.0
	X37－39	10.6	39.30	10.65	49.91	2.25	30.0	30.5	2.0	26.7	0.0
	X37－36	14.4	44.22	11.08	36.41	1.31	40.0	36.2	2.4	33.3	0.0
对比井	X20－24	12.7	39.29	11.07	52.23	0.91	35.0	36.5	2.2	25.5	0.0
	X25－9	12.9	52.49	10.86	35.64	1.01	25.0	25.4	1.8	27.6	0.0
	X22－12	7.3	58.09	11.09	33.75	0.85	15.0	23.5	1.4	27.3	0.0
	X25－08	23.0	50.21	11.39	39.93	1.73	45.0	35.7	2.6	13.8	0.0
试验井	X22－020	19.9	73.23	11.44	61.84	0.65	40.0	36.6	2.2	33.0	0.0
	X23－020	19.8	71.05	11.97	65.06	1.38	40.0	36.1	2.4	36.0	0.0
	X22－021	24.2	91.96	12.55	73.68	2.25	40.0	35.6	2.4	60.0	0.0

续表

井别	井号	厚度 m	储层参数				施工参数		排量 m^3/min	试排产量	
			电阻率 Ω·m	视孔隙度 %	含水饱和度 %	渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	砂量 m^3	砂比 %		油 m^3/d	水 m^3/d
实验井	X19－022	26.4	77.57	10.41	0.88	58.13	40.0	35.6	2.4	18.9	0.0
	X22－018	18.6	36.29	14.50	3.38	55.69	40.0	35.7	2.4	48.0	0.0
	X22－019	21.9	69.24	11.27	1.16	61.19	40.0	35.5	2.4	23.7	0.0
	X36－29	9.5	11.46	11.85	3.33	45.31	15.0	31.0	1.4	15.3	0.0
	X37－30	12.3	12.65	12.25	4.18	49.73	30.0	35.6	1.8	34.8	0.0
	X35－29	20.3	11.36	12.06	2.77	44.62	25.0	30.1	1.2	25.8	7.5
	X35－30	11.6	14.10	10.49	2.28	52.42	20.0	30.2	1.4	18.6	0.0
	X37－32	8.5	13.67	11.70	3.53	51.77	25.0	36.0	1.6	6.6	0.0
	X37－29	13.4	9.62	12.87	5.43	49.37	25.0	30.9	1.6	7.8	11
对比井	X41－35	8.4	10.24	11.15	2.68	49.88	15.0	31.0	1.6	23.5	0.0
	X41－36	8.1	12.30	12.19	2.83	44.69	25.0	30.9	1.4	18.3	0.0
	X40－34	13.0	12.13	11.84	3.44	46.58	30.0	30.0	1.4	37.5	0.0
	X40－32	14.7	13.88	12.06	2.84	43.51	35.0	31.6	1.6	35.2	0.0
	X42－33	15.0	13.64	11.63	4.04	50.56	35.0	30.3	1.6	43.2	0.0
	X39－32	8.5	11.84	11.53	2.80	47.78	10.0	25.7	1.0	8.1	3.0

对现场试验分析表明，CJ2－3 小分子体系具有以下几个方面的特点：

(1)返排液黏度较低。

压裂返排液的黏度是衡量压裂液能否及时快速返排的一个重要指标，18 口试验井的部分井返排液黏度如表 4－10 所示，返排液黏度在 3.38～9.10mPa·s。

表 4－10　试验井的施工与返排液测试

井号	砂量 m^3	入地液 m^3	返排液		产油 m^3/d	返排率 %	备注
			pH 值	黏度，mPa·s			
X30－031	25	98.4	7.0	3.38	24.9	84.6	加 APS
X30－036	30	113.4	7.5	5.46	38.4	72.6	加 APS
X42－038	30	112.1	7.0	8.87	23.1	92.9	未加 APS
X67－56	30	103.5	6.5	4.25	12.0	72.6	未加 APS
X68－58	35	121.4	7.0	9.10	43.5	69.6	未加 APS

为慎重起见，首先试验的 X30－031 井和 X30－036 井主要试验压裂体系的携砂流变性能，使用了 APS 破胶剂，试验成功后，随后的 X42－038 井、X67－56、X68－58 井，不再使用 APS 破胶剂，通过压裂液与地层的电解质交换，实现压裂液的 pH 值降低，压裂液成低黏液体返排。同时在试验过程中发现，因部分地层含游离水和束缚水含量太低，压裂液的 pH 值降低太慢，影响压后压裂液的及时返排，在 X68－58井应用了有机酸破胶剂，提高了压裂液的及时降黏返排。

(2)压裂液滤失较低。

由压裂液施工曲线(见图 4－12)与常规硼砂交联瓜尔胶压裂液施工曲线(见图 4－13)及低浓度瓜尔胶有机硼交联压裂液施工曲线(见图 4－14)对比发现，只有 CJ2－3 小分子压裂液施工曲线在压裂后期压力曲线有上升段，这是由于压裂液滤失低，造成裂缝内压力有一定的升高。

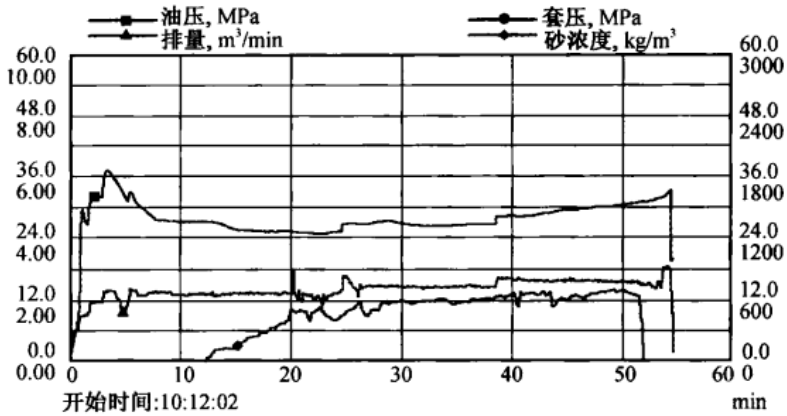


图 4－12　小分子压裂液施工曲线

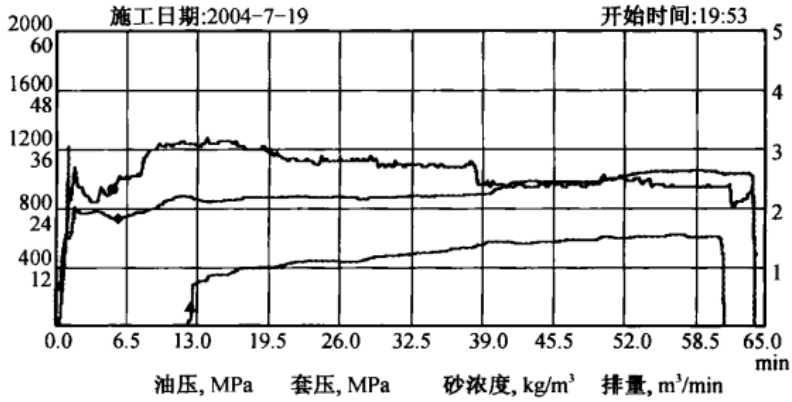


图 4－13　常规硼砂交联瓜尔胶压裂液施工曲线

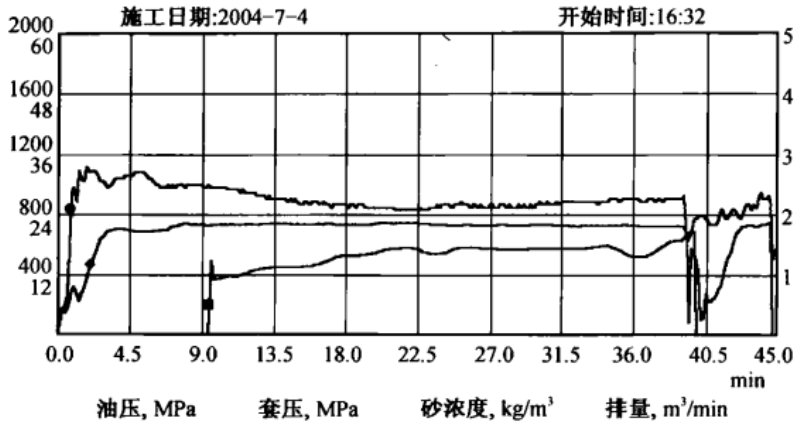


图 4－14　低浓度瓜尔胶有机硼交联压裂液施工曲线

(3)采用 CJ2－3 小分子压裂液体系对储层进行改造,普遍存在产油量提高,产水量下降的现象。分析主要有下面几个原因:

① CJ2－3 小分子压裂液体系稠化剂为相对分子质量较小的聚合物,地层条件下,侵入岩心的滤饼容易恢复为清洁的低黏流体而得以清除,为侵入地层深部液体的返排提供了通道;水不溶物含量和破胶后的残渣减少,可降低对地层的伤害。

② CJ2－3 小分子压裂液流变性能受温度影响小,施工过程中压裂液黏度变化平缓,压裂液携砂稳定,使油层裂缝内铺砂均匀,形成的填砂裂缝导流能力高。

③ 流变曲线表明,CJ2－3 小分子压裂液体系全剪切历史内黏度变化平缓,流变曲线无突起,黏度 100～200mPa·s。而常规瓜尔胶压裂液体系在前 15min 的剪切过程中,体系黏度在 200mPa·s 以上,并且有一个黏弹性转变过程,致使黏度升高至 400～600mPa·s。

改造后的油井产能与压裂形成的裂缝几何尺寸有密切关系。而裂缝高度 H_f 与缝中净压力 p_{net}、液体黏度 μ、裂缝长度 l_f、泵注排量 Q 有下列关系:

$$H_f \propto \frac{E}{p_{net}}(\mu Q^{\frac{1}{2}} l_f)^{\frac{1}{3}} \tag{4-1}$$

由公式(4－1)可知,采用 CJ2－3 小分子压裂液体系,有利于裂缝高度的控制,从而可提高液体效率,实现油层长穿透,形成长裂缝。

④ CJ2－3 小分子压裂液遇地层水,将急剧降黏至原胶液黏度水平,滤失加快而失去造缝能力;同时黏度降低后,造成支撑剂沉降在裂缝底部,形成致密的隔层,从而可防止压穿底水层,起到有效控水。

(4)单井产量相对较高。

选取相同区块相同层位的 CJ2 - 3 小分子压裂液和常规瓜尔胶压裂液施工井，统计了其投产半年期间的产量，见表 4 - 11。

表 4 - 11　试验井与邻井投产产量对比表

类别	井别	投产第一个月			投产第二个月			投产第三个月		
		液 m^3/d	油 t/d	动液面 m	液 m^3/d	油 t/d	动液面 m	液 m^3/d	油 t/d	动液面 m
试验井	X36 - 36	3.86	2.62	1750	3.14	2.14	1748	2.47	1.62	1778
	X36 - 38	5.56	3.82	1240	5.67	3.90	1270	5.68	3.96	1205
	X37 - 38	3.84	2.69	1140	4.20	3.14	1346	4.12	3.20	1417
	X37 - 37	2.71	1.81	1389	2.74	2.02	1401	3.32	2.57	1427
	X37 - 39	3.36	2.01	1418	3.52	2.13	1419	3.54	2.14	1464
	X37 - 36	6.37	3.46	789	6.20	3.62	1243	7.87	4.28	1154
对比井	X20 - 24	7.82	6.40	1527	5.47	4.45	1576	5.41	4.40	1544
	X25 - 9	5.15	4.21	1628	3.97	3.26	1627	4.02	3.28	1637
	X22 - 12	2.50	2.06	1193	1.95	1.74	1440	1.64	1.48	1449
	X25 - 08	3.99	2.98	1712	3.88	2.43	1687	3.89	2.00	1688
试验井	X36 - 29	3.45	0.59	648	3.66	1.20	898	—	—	—
	X37 - 30	5.69	2.35	726	4.81	2.52	1487	—	—	—
对比井	X35 - 29	7.35	3.31	—	4.64	1.87	1400	3.23	1.19	1400
	X35 - 30	6.74	3.24	1550	5.19	3.10	1550	4.89	2.93	1530
	X37 - 32	5.08	0.84	1253	3.80	1.54	1635	2.13	0.88	1738
	X37 - 29	5.46	1.67	1363	7.05	2.88	1539	—	—	—
试验井	X41 - 35	3.31	1.88	1570	2.18	1.38	1638	1.85	1.36	1650
	X41 - 36	2.49	1.36	1217	2.24	1.38	1485	2.59	1.52	1246
对比井	X40 - 34	7.61	30.6	930	5.32	16.9	30.9	4.50	23.5	—
	X40 - 32	3.92	2.50	365	5.20	3.69	750	5.63	3.83	1481
	X42 - 33	6.84	4.88	411	8.42	6.68	824	9.28	7.22	1237
	X39 - 32	4.31	1.10	1454	3.32	1.13	1544	—	—	—
试验井	X30 - 031	3.92	3.08	1646	2.74	2.24	1672	1.81	1.49	1672
	X30 - 032	2.97	2.44	—	2.15	1.77	1511	3.16	2.40	1577
	X31 - 030	3.41	2.79	—	2.77	2.27	1548	2.30	1.87	1445
	X31 - 032	3.46	2.01	—	2.28	1.88	1491	2.00	1.65	1529

续表

类别	井别	投产第一个月			投产第二个月			投产第三个月		
		液 m^3/d	油 t/d	动液面 m	液 m^3/d	油 t/d	动液面 m	液 m^3/d	油 t/d	动液面 m
对比井	X30－036	4.11	3.33	1565	3.04	2.5	1596	3.31	2.7	1596
	X30－035	4.66	3.79	—	4.16	3.44	1589	2.52	2.06	1600
	X28－037	5.38	4.00	—	4.16	3.36	1651	—	—	—
	X42－038	2.77	2.27	1580	1.09	0.87	1603	1.02	0.81	1601
	X42－039	1.40	1.01	1506	1.21	0.91	1616	0.91	0.75	1593
	X42－037	1.48	0.88	1750	0.65	0.47	1755	0.62	0.41	1755
试验井	X30－036	4.11	3.33	1565	3.04	2.5	1596	3.31	2.7	1596
	X30－035	4.66	3.79	—	4.16	3.44	1589	2.52	2.06	1600
	X28－037	5.38	4.00	—	4.16	3.36	1651	—	—	—
	X42－038	2.77	2.27	1580	1.09	0.87	1603	1.02	0.81	1601
	X42－039	1.40	1.01	1506	1.21	0.91	1616	0.91	0.75	1593
	X42－037	1.48	0.88	1750	0.65	0.47	1755	0.62	0.41	1755
试验井	X67－56	3.92	3.33	—	—	—	—	—	—	—
	X67－55	3.83	2.96	1514	—	—	—	—	—	—
	X68－56	3.92	3.33	—	—	—	—	—	—	—
	X66－56	2.79	2.10	914	—	—	—	—	—	—
对比井	X68－58	7.85	6.67	—	—	—	—	—	—	—
	X69－57	6.68	5.11	775	—	—	—	—	—	—
	X69－58	4.37	3.45	—	—	—	—	—	—	—
	X67－58	3.92	3.33	—	—	—	—	—	—	—

4.2.5　现场实施配套技术研究

4.2.5.1　升降式分离除砂器研制

压裂返排液中不可避免地含有少量原油、泥沙及支撑剂，要想将返排液重复利用而不影响压裂施工和改造效果，必须去除它们。

国外主要采取无污染原材料作业及适当的清洁压裂工艺，减少压裂废液对环境的污染。国内主要采取回收再利用、絮凝沉淀法、变质废液作活性水等方法，见表4－12。

表 4－12　国内外压裂液处理技术现状

处理技术采用低污染、无污染的原料替代有害的原材料	为有效地控制化学药剂对环境的污染和毒性危害，对添加剂需进行毒性检测。美国国家环保局要求所有外排物必须按照国家废弃物排放系统（NPDES）的要求进行毒性检测，还要求所有新开发处理剂和体系在投入使用前也必须进行毒性检测。开发并尽量选用低毒性、易处理的化学处理剂是减少井下作业液对环境污染的根本措施
使用清洁高效工艺，减少压裂液产生量	气体压裂技术用液态 CO_2 代替常规的压裂液；使用速溶型压裂液，减少压裂液的配液和清洗配液罐的环节，使剩余压裂液大大减少
污染物再利用技术	废弃压裂液作为固井水泥浆再利用

为了可回收小分子压裂液体系在长庆油田压裂改造中大面积推广应用，并且有效降低压裂液对储层的伤害，提高压裂液和储层的配伍性，对小分子压裂液压后的返排液进行回收，并重复应用，降低压裂应用配液水，经过处理后作为新的压裂液应用，也可以降低压裂液添加剂和稠化剂的用量。

因此设计制作了分离除砂器以保证压裂液的有效回收和利用。该分离器能解决回收液体中的压裂砂和机械杂质，利用重力势能原理使回收液体进入储液大罐而无须增加任何动力源，提高液体的回收率，解决了储液大罐排砂的困难，安装便捷，使用简单。

按照物理分离、固液分离，综合利用，治污减排的原则，做到砂水分离、油水分离、泥水分离；其结构由加药装置、调节气浮除油装置、旋流除砂装置、固液分离装置、污水泵、污泥污水泵、液位控制箱及管线阀门等结构整体橇装组成。它能有效分离液体中的游离气，减少或消除泡沫及悬浮的机械杂质，最大程度地去除压裂砂，回收后的压裂返排液，简单处理后可以做为后续井的压裂液重复使用，而且采用升降式支架，现场安装安全、快捷、方便，进、出管线连接简单，易于操作，不需动力源，各连接处均能达到水密封，满足环保要求，外形尺寸便于吊装、搬迁运输，分离除砂器外观见图 4－15。利用升降式分离除砂器对现场返排进行了处理，处理结果见图 4－16。由图 4－15 中的分离前后液体对比发现，设计的分离除砂器效果好，达到了预期设计目标。分离器在 CJ2－3 小分子压裂现场施工中的作用如图 4－17 所示。

具体结构及组装流程如下：

当井内产出液排出的井口压力超过 0.2MPa 时，通过高压控制阀或喷嘴控制放喷压力，经密闭流程管线进入旋流除砂器，旋流除砂器前加入从加药计量泵送来的调节剂或破乳降黏剂。在旋流除砂器内，液体中粒径大于 0.25μm 的固相颗

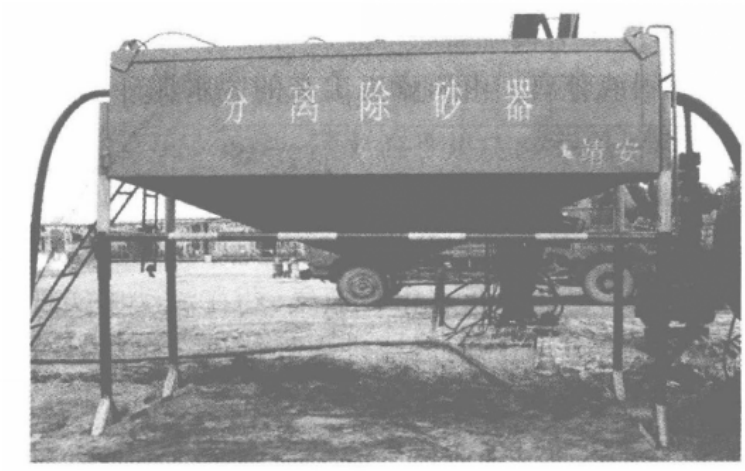


图 4－15　分离除砂器实物图

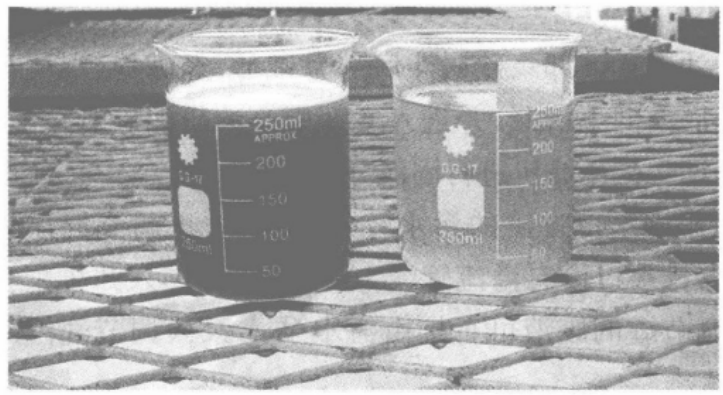


图 4－16　分离前后液体对比(左为分离前,右为分离后)

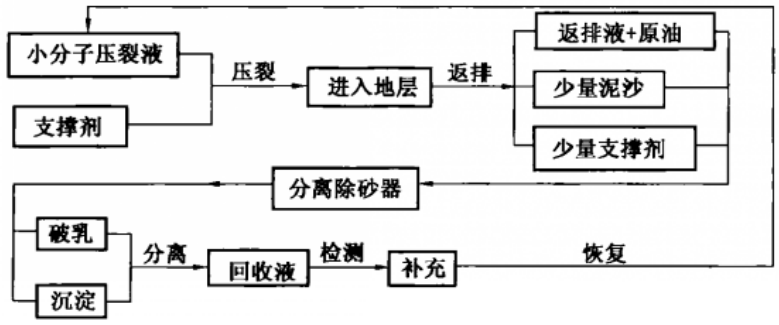


图 4－17　分离器在小分子压裂液体系现场施工中的作用

粒被旋流运动所产生的离心力甩向旋流器内壁上,并在重力作用下沿锥形内壁向下运动,最后连同少量液体从旋流器底部排砂口排出,通过管线经压滤机输砂增压泵送入压滤机进行固液分离。由压滤机出来的脱水泥砂落地外运。滤液经管线进入旋流除砂器排水口管线。

由旋流除砂器顶部排水口排出的污水连同压滤机的脱出滤液进入调节气浮除油装置。在这里,溶气水泵通过射流器向污水中加入溶气水,加药泵把药品罐中的调节剂和破乳降黏剂也送入污水中,水、气、药在流动中实现了污水的脱稳、混凝、降黏和气浮,并达到均匀混合,溢流进入外罐进行对静态分离,油类及悬浮物等轻质物上浮通过刮油机刮出经输油泵排入储油罐,在调节气浮除油装置外罐中下部,除油沉砂后的液体通过溢流进入液位控制槽,并由压滤机上水泵送入压滤机中做泥水分离,液位控制槽多余液体经污水泵 B 或溢流管进入缓冲调节罐,由压滤机脱出的滤液进入储液罐可作为井下作业配液综合回用;压滤机压出的泥饼落地外运。

调节气浮除油装置下部集砂漏斗底部呈锥形,经破稳、混凝后污水中粒径较大的固相沿锥形底面向下沉降,并进入底部中心的排泥砂管,经压滤机输砂增压泵把这些泥砂水回送到压滤机进行固液分离。

当旋流除砂器排水口排出的污水较大时,为防止调节气浮除油装置过载溢罐,在旋流除砂器排水口设有溢流管线,多余液体先进入井场配备的缓冲调节罐储存,进入缓冲调节罐的废液可直接由污水泵 A 泵入调节气浮除油装置中进行处理。

当作业产出液压力较低(低于 0.2MPa)时,这时液体自身的能量无法满足在旋流器中离心分离的要求,产出液先进入缓冲罐,再用污泥污水泵送入旋流除砂器进口。

4.2.5.2 返排液回收检测

(1)返排液的跟踪检测。

X42 -038 井压后回收返排液 30m^3,考虑到压裂液在地层中的少量吸附,及防止压裂液再利用过程中压裂液的腐败变质,在回收液中加入了一定浓度的杀菌剂,对压裂液的性能进行了现场实时跟踪检测。

① 返排液黏度变化。

在 30℃下,使用毛细管黏度计对排出的液体黏度进行监测,试验结果见表 4 -13 和图 4 -18,以判断压裂液黏度随时间的变化情况。

表 4－13　回收压裂液黏度随时间的变化情况

放置时间,h	0	24	48	72	96	120	144	168
黏度,mPa·s	8.87	8.82	8.84	8.81	8.56	7.82	6.93	6.14
黏度保持率,%	100.00	99.40	99.70	99.30	96.50	88.20	78.10	69.20

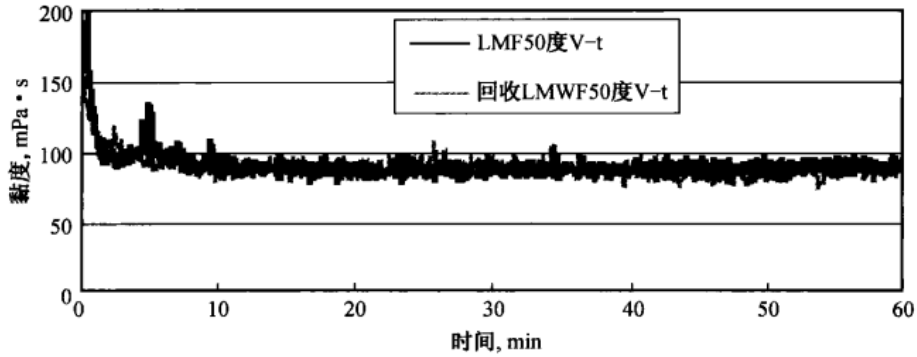


图 4－18　CJ2－3 小分子压裂液及回收液 50℃的流变曲线对比

从黏度测试的试验数据看,现场压裂液返排液可有效保存 7d(168h),可以达到重复使用,应该注意的是要补加杀菌剂。

② 液体中主要添加剂的损失确定与补充。

A. 测定返排液与压裂前基液的黏度对比,可判断增稠剂有一部分损失。

B. 通过对表界面张力的测定表明,由于采用的表面活性剂在地层中的吸附极少,可以按与增稠剂同等的损失率进行确定。

C. 对其中的硼离子进行滴定分析,确定是否需要补充一定量交联剂。

③ 恢复压裂液流变性能:对液体中的添加剂进行补充后,实行压裂液的恢复(回收压裂液),对回收压裂液进行了流变性能测试,测试结果表明,流变性能与原始压裂液的流变性能相当。

④ 恢复压裂液降黏性能:对回收压裂液再次破胶,测定破胶液的表界面张力和黏土防膨胀能力,结果均与原始压裂液相当。

通过上述对现场压裂液返排液的回收与试验分析,压裂之后,压裂液的回收体积是泵送时的 50% ~90%,比常规压裂液有明显的提高。这种压裂液在现场可经济有效地再生利用。这种性能可降低压裂作业不同阶段的费用、水的需求,还可以降低为了达到优良的增产效果而使用的整个化学添加剂的使用量,因而降低了压裂液对环境的影响。

(2)返排液小分子稠化剂浓度测定。

压前对压裂液取样分析表明，基液黏度 12.3mPa·s，pH 值 9～9.5；小样最佳胶比 100∶0.7。压后回收压裂液黏度 4.52mPa·s，pH 值 =6.5。与小分子黏度和浓度的对照表（表 4－14）进行比较，回收液中小分子稠化剂 CJ2－3 浓度为 0.21%。

表 4－14　CJ2－3 浓度—黏度—表界面张力关系表

浓度，%	0.35	0.33	0.31	0.29	0.27	0.25	0.23	0.21
25℃黏度，mPa·s	12.27	10.46	10.00	7.88	7.02	6.06	5.31	4.52
30℃黏度，mPa·s	12.14	9.86	9.03	7.42	6.49	5.69	4.88	4.29
表面张力，mN/m	32.14	32.01	32.05	32.14	31.99	32.02	32.08	32.04
界面张力，mN/m	2.80	2.82	2.85	2.78	2.86	2.79	2.85	2.87

注：实验时先配置 1000mL，0.35% CJ2－3＋（1.0% KCl＋0.5% CF－5D＋0.3% COP－1＋0.1% CJSJ－2＋0.15% CJ－3），其余浓度皆为上述基液稀释而成。

（3）回收压裂液与小分子稠化剂基液交联冻胶流变试验。

回收压裂液中小分子稠化剂 CJ2－3 的浓度为 0.21%，再加入 0.14% CJ2－3 和同比例的其他添加剂，形成 0.35% CJ2－3 小分子恢复压裂液。将恢复压裂液与新配制的按体积比 1∶2混合，交联剂 JL－2，在 60℃、170s^{-1}下进行压裂液耐温抗剪切性能测试，测试流变实验曲线见图 4－19。可以看出，小分子恢复压裂液耐温抗剪切性能符合压裂工艺的需要。

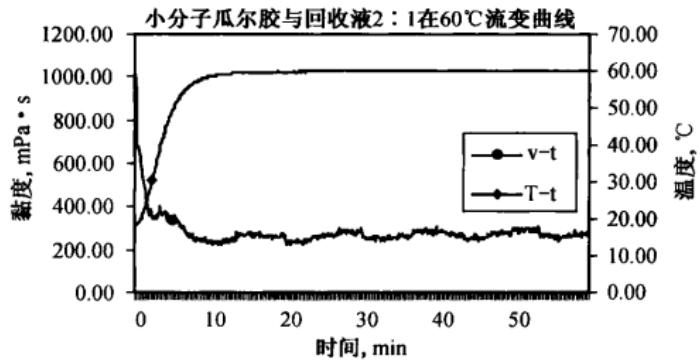


图 4－19　CJ2－3 小分子压裂液与回收液比例 2∶1时流变曲线（在 60℃）

4.2.6　压裂液返排措施优化

压裂后，必须尽快将进入地层的压裂液和滞留在裂缝中的压裂液返排出来。目前已广泛应用的楔形追加破胶剂技术为压后快速返排提供了技术支持。

当压裂液返排流动时，先是裂缝内的压裂液发生流动，然后带动油藏基质中的压裂液流动。由于压裂液残渣大多数以滤饼形式滞留在裂缝壁或以游离状态散布于支撑裂缝中，因此，返排时裂缝内的高速回流，对滤饼冲刷使之变薄甚至消失，具有重要的意义。尤其在近井筒处流速最大，对滤饼的冲刷作用也最强，因此，只要返排流速控制得当，就可以控制支撑剂的回流，对压后增产效果是有利的。

楔形追加破胶剂的目标是在压后放喷时，要保证裂缝内所有压裂液冻胶同时、完全彻底破胶水化。早期由于压裂液承受的温度较高，压裂液的温度降解作用强，因此，需少量追加破胶剂，而后期由于温度降低，需增加破胶剂用量。这就是楔形追加破胶剂的原理。

随着支撑剂浓度的增加，单位体积中的纯压裂液量减少。因此，既使后期破胶剂量不增加，后期的破胶剂浓度也是增加的，因此，楔形追加破胶剂，使施工后期的破胶剂浓度大幅度增加。对于这种设计楔形破胶剂还应考虑混砂浆混合黏度的特殊性。国内外理论研究和室内实验证实，随着支撑剂浓度的增加，混砂浆的混合黏度也增加，且增加的幅度还很大。实验结果表明，当砂液比达到 10% 时，混砂浆的黏度比不带支撑剂的纯压裂液黏度高 10%，而当砂液比达到 100% 时（国外有时使用砂浓缩器，最高砂液比可达 170% 以上），则混砂浆的混合黏度增大到纯压裂液的 1000%，即 10 倍。因此，在施工后期的高砂液比阶段，可放心大胆地追加破胶剂。

值得注意的是，由于破胶剂浓度设计是根据室内小样品试验得到的结果，由于在室内无法考虑破胶剂和压裂液的滤失和浓缩效应，因此，在现场施工时，追加破胶剂的浓度要远高于室内预期值。地层的滤失性越高，则压裂液的浓缩效应越高，根据国外相关的研究成果，压裂液因滤失甚至可浓缩 5 ~ 7 倍。同时，由于破胶剂大多为小分子强氧化性的过硫酸铵，即使是微胶囊破胶剂，也大多包裹的是过硫酸铵，其一旦释放，也是优先滤失进入储层基质中。因此，与高分子的压裂液冻胶相比，小分子破胶剂更易大量滤失进储层基质中去。上述压裂液浓缩和破胶剂滤失的双重效应，使得现场大部分情况下，破胶效果远没有室内的实验结果好。因此，实际压裂形成的裂缝，会在很大程度上残存着未破胶压裂液，从而对导流能力产生了意想不到的额外伤害。

由于上述原因，在返排时，裂缝内含大量未破胶或破胶不彻底的高黏度压裂液，而大多数情况下，油藏流体的黏度相对较低，因此，在压裂液返排过程中，容易

产生“黏滞指进”现象，结果使得裂缝的压裂液冻胶很难返排出来。

目前的研究还证实，即使压裂液已全部破胶水化，其相对分子质量仍高达几十万之巨，因此压裂液的返排率概念已不仅局限于液体的返排率，更重要的应是压裂液聚合物的返排率。

在压前对研究区储层滤失准确评估，确定现场破胶剂的追加量，同时，在压后结合储层物性差异大小，进行适当的关井以后进行压裂液返排，一方面利用储层物性差异产生支撑剂的自然对流作用，获得更为合理的支撑剖面；另一方面利用压后温度恢复效应，达到在某种程度上降低压裂液黏度的目的；最后，在利用压后油嘴控制及抽汲动液面控制，适当控制压裂液的返排速率，来降低支撑剂的回流效应、近井筒的应力敏感性效应及“黏滞指进”效应。

5　生物酶破胶技术研究

在特低渗储层微观伤害机理研究的基础上，从“降低残渣、降低黏滞阻力、降低大分子物质”出发，开发了低浓度瓜尔胶有机硼交联压裂液体系及配套的高效生物酶破胶技术。

低浓度压裂液是压裂优化设计不断追求的重要目标之一。低浓度压裂液的优点是：(1)黏度低，缝高控制好；(2)成本低；(3)对裂缝导流能力的伤害低；(4)破胶更彻底，易返排。但也有缺点：(1)黏度低，滤失大，在压裂加砂规模越来越大的条件下，由于滤失大及携砂能力弱，砂堵的风险也越来越高；(2)压裂液配方调整难度大，不仅是简单地降低稠化剂浓度还需对缓冲体系及交联剂等进行优化。并且浓度也不能随意降低很多，否则，交联强度不够，会影响施工的顺利进行。针对西峰油田长8储层特征，研究开发了适用的低浓度压裂液体系。稠化剂沿用常规的羟丙基瓜尔胶技术，主要研究了与之相配套的交联剂和生物酶破胶技术。

针对西峰油田长8储层特点和压裂工艺要求，对低浓度压裂液配方体系的添加剂进行了优选评价。

5.1　稠化剂的选择

稠化剂是水基压裂液的主要添加剂之一，目前，长庆油田广泛使用的稠化剂主要是瓜尔胶及其改性产品羟丙基瓜尔胶，它具有用量少、水不溶物低，热稳定性好，适应于不同规模、不同井深井温的低渗透油气藏的压裂改造。

稠化剂的基本性能主要以增黏能力、交联能力和水溶物含量的多少来表征。一般来说，水溶物含量高，其残渣含量也高，对储层的伤害也越大。它们的基本性能对比见表5-1。由表5-1可见，与其他植物胶相比，改性的羟丙基瓜尔胶的基本性能较好，具有高黏、低水不溶物的特点，因此选择该剂做为低浓度体系的稠化剂。

表 5-1　不同植物胶稠化剂主要性能对比

稠化剂名称	水分,%	水不溶物,%	1.0%溶液黏度,mPa·s
田菁胶	8~14	20~35	120~230
改性田菁胶	6~12	8~16	100~160
魔芋胶	6~12	6~10	260~300((0.6%干剂))
香豆胶	5~9	6~11	160~240
瓜尔胶	8~12	18~28	300~330
羟丙基瓜尔胶(国内)	7~10	8~16	170~310
GRJ-T	5.91	6.09	100.50(0.60%干剂)

5.2　交联剂选择

交联剂的选择原则是与选择的稠化剂相适应,以交联形成可挑挂的黏弹性冻胶以及适应使用的储层温度。有机硼交联剂是压裂液添加剂最新发展的成果之一。它具有以下三大特性:(1)可控制的延迟交联作用,时间 1~5min;(2)耐温能力强,温度大于 140℃;(3)易破胶,对支撑裂缝导流能力伤害小。有机硼交联剂克服了无机硼(硼砂)交联压裂液瞬时交联(小于 15s),施工摩阻高,耐温能力差(小于 93℃)等不足;同时也弥补有机金属交联剂交联压裂液破胶困难,对支撑裂缝导流能力伤害严重和对机械剪切较敏感,黏弹性难以恢复等缺点。目前有机硼交联压裂液体系是交联压裂液的主体,也是发展方向之一。在该压裂液中除了要求交联剂具有良好的耐温能力之外,还要求压裂液交联剂必须具有 1~5min 的延迟交联时间。因此开发研制了 JL2-3 有机硼交联剂。

5.3　压裂液破胶技术

保持裂缝导流能力和改善流变性能是相互矛盾的。许多先进技术的目标是提供“清洁”压裂液,虽然已经实施应用,但随着技术的进步,每次进步都是以牺牲压裂液的流变和滤失性能为代价,所以目前的压裂液性能较差,经常导致压裂施工过早脱砂,压裂施工提前结束。20 世纪 80 年代早期,化学改性技术的应用开发

出新的压裂液体系，高浓度的瓜尔胶压裂液有较好的流变性能，同时裂缝导流特性也可达到无聚合物压裂液体系的理想状态。

低渗和特低渗油田，一般无自然产能，油层均需压裂改造方能投产，而压裂液彻底破胶与否是影响压裂效果关键环节之一。因此，压裂作业完成后，要求添加破胶剂来降解聚合物从而降低其成分的相对分子质量，降低压裂液黏度，以便压裂液返排时支撑剂留在裂缝里，形成一定的裂缝和支撑剂孔隙渗透率，达到压裂增产的目的。如果压裂液破胶程度不够，还有一定的黏度，势必返排困难，液体长期滞留在地层，使黏稠的压裂液及残渣牢固地包裹在支撑剂表面并且堵塞裂缝，造成裂缝和支撑剂孔隙渗透率降低，引起储层暂时甚至永久性伤害。因此，影响压裂成败的因素中，压裂液在地层条件下能否破胶水化及破胶残渣含量多少极大地影响着压裂液对地层的伤害。压裂液彻底地破胶返排，可以减小压裂液对地层的伤害，这也是压裂液应用的关键，它关系着整个压裂施工过程的成败及效果的好坏。随着对低渗透和特低渗透油藏的不断开发，压裂液也在不断的改进和提高，低基质伤害和低残渣伤害是低渗透油藏压裂液的发展方向。

水基聚合物冻胶的常规破胶剂一般有酶破胶剂、氧化剂破胶剂、酸破胶剂和高温热力降解破胶剂等。一旦根据压裂液类型和地层条件选定破胶剂品种后，其破胶时间就只能通过调整破胶剂浓度来实现。

现在国内外普遍应用的水基压裂液破胶剂主要有氧化性破胶剂和酶类破胶剂。

5.3.1　氧化性破胶剂

氧化性破胶剂最普遍采用的是过硫酸盐，此类破胶剂在 60 ~ 130℃范围内，可用于各类水基压裂液破胶（图 5 - 1）。以这类破胶剂为主而开发的胶囊破胶剂已得到了广泛应用。胶囊破胶剂由密封膜包裹破胶剂组成，以控制破胶剂释放，与

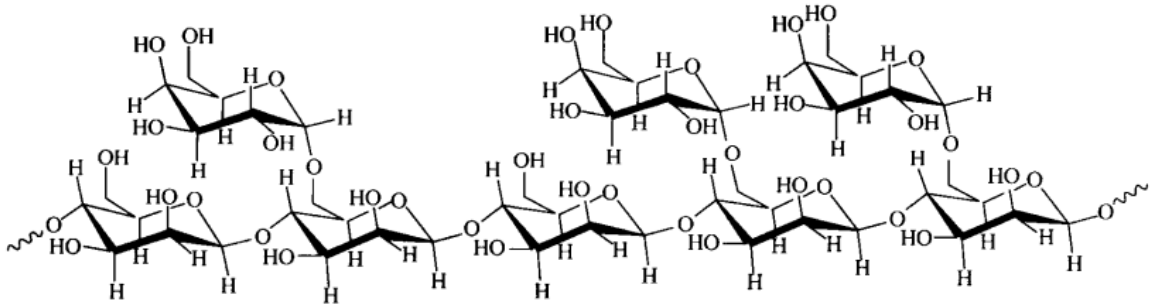


图 5 - 1　过硫酸铵破胶机理

常规破胶剂相比，破胶反应慢，延迟破胶时间可控，能提高破胶剂使用浓度，压裂施工完成后，能迅速返排，减小地层伤害，并使常规破胶剂可使用的温度提高到95℃。

过硫酸铵是常用的氧化性破胶剂，其破胶过程是在温度作用下，过氧化物在水溶液中产生游离氧和酸，共同破坏羟丙基瓜尔胶的交联结构，使大分子降解，压裂液破胶。其反应式如下：

$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + [O]$$

$$2NaB(OH)_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + B_2O_3 + 5H_2O$$

过硫酸盐破胶剂是通过硫酸根分解产生游离氧，游离氧随机攻击羟丙基瓜尔胶的主链使之降解而破胶，且消耗完后就不会再起到降解作用。因此，破胶速度取决于过硫酸盐的分解速度，破胶程度取决于破胶剂用量。表5－2是不同温度下过硫酸盐的分解半衰期$t_{1/2}$与速率常数K关系。

表5－2　温度对过硫酸铵分解常数的影响

温度	K，min^{-1}碱性介质	$t_{1/2}$，min
50℃	6.0×10^{-5}	11553.0
60℃	3.0×10^{-4}	2314.0
70℃	1.4×10^{-3}	495.0
80℃	2.1×10^{-2}	135.0
活化能	140.3kJ/mol	

70℃时过硫酸铵的半衰期为8h以上（表5－2），适合做压裂液破胶剂；当温度为50℃时，半衰期为152h，分解太慢，能否破胶应通过实验而定。在低于50℃的条件下，过硫酸盐破胶能力迅速下降，不能直接作水基压裂液的破胶剂，必须应用其他破胶助剂（低温激活剂或化学生热剂）来引发过硫酸铵的分解实现压裂液破胶。

5.3.2　酶类破胶剂

（1）常规酶破胶剂。

酶的本质是蛋白质（相对分子质量30000～200000D），所有有机体都存在各种各样的酶，他们属于生物催化剂，其功能是催化生命体内生理生化反应，通常在比较温和的pH值和温度环境下发生作用。近年来，随着现代生物技术日新月异的发展，加之工业工程的需要，发现在比较极端的条件下的生命体中的酶更具魅

力。不同酶具有不同的催化活性,有非专属性酶,也有极度专一的酶(绝大多数的酶属于一种特定酶只能降解结构相似或相同的底物或催化某一特定的化学反应)。酶通常在水中的溶解性非常好,而且生物可降解,因此不会对环境造成严重伤害,可用来代替一些对环境有害的化学处理方法,因此备受当今产业界及大众的亲睐。

作为工业用酶有许多不同来源,主要来自于原核及真核微生物细胞表达技术,所用宿主细胞大多使用细菌和真菌。这些酶专一催化反应能力使得在许多主要工业中得到了应用,包括酿造、食品、动物饲料、纺织、造纸、医药工业、清洁剂、化妆品行业,生物炼制及石油化工产业等。

工业用酶应用国内外发展很快,近20年来随着基因工程突飞猛进地发展,新功能酶的发现及大规模酶生产工艺的改进均获得了较大的突破,从而推动了酶市场需求的满足,工业用酶的数量也随着各界的广泛应用逐年稳定地增长。特别是在最近几年中,酶工程技术的突破,使得先前无法满足工程和储藏条件的大量工程酶开发出来。借助现代先进的基因测序技术及庞大的微生物遗传信息的资源,人们很容易鉴别、分离及改造产生所需功能酶的天然微生物,通过分离单个有用酶功能基因编码,利用已知酶工程技术大幅度提高酶性能,以满足工程及日常生活用品的条件及需要。尤其是极端环境中的微生物所具有的酶更具特色,其非常高的耐温、耐盐、耐重金属离子、以及对表面活性剂的优良耐受能力,均可以借助现代酶工程技术快速实现。因此,从耐温、耐压、抗酸碱(宽泛的pH值)和耐盐等自然环境条件下筛选出来的微生物的酶已经成为产业界追逐的热点,并且已经以迅猛的速度渗透到各行各业的应用当中。

酶作为压裂工艺中的破胶剂,40年前已开始在美国尝试,20世纪60年代末,美国就有公司尝试用酶作为压裂液破胶剂,并有专著描述,但技术很不成熟,随着压裂体系配方的改变而变得无效,没有广泛适用性。1974年美国专利报道,哈里伯顿公司分别使用淀粉酶、糖化酶、酵母转化酶、麦芽糖酶及果胶酶等一系列纤维素和半纤维素酶用于羧甲基纤维素-有机钛冻胶体系的破胶取得成功,声称天然气产量平均提高4倍。该类酶仅局限于60℃以下油气井,但并没有后续使用实例报道。

1975年,美国北美西部公司使用酶破胶剂与0.5%过硫酸钾复配应用对瓜尔胶及羟丙基瓜尔胶进行破胶,并在俄克拉荷马油田矿场试验取得成功,试验井与邻井及常规井比较,从原先平均日产油15.9m^3,天然气56.6×10^3m^3增加到日产

油41.3m^3，日产气17.0×10^3m^3，产能提高了1.3～3倍，但该方法同样没有说明酶的种类及用量。其后，大量专利报道，不同的公司也分别尝试了各种纤维素和胰肽酶的使用结果，但大多数酶属于非专一性酶，并不能将纤维素胶，尤其是广泛应用的瓜尔胶及改性瓜尔胶彻底降解，表观黏度虽然达到要求，但降解的小聚糖相对分子质量片段依然很大，对地层还是有一定的伤害。

一般来说，常规酶在温度38～65℃条件下能保持50%的活性，在pH值3～7.5的范围内保持80%的活性，pH值=6.0时活性最高，pH值=9.0时只有40%的活性。而一般的水基压裂液体系的pH值在8.0以上，下面是常规酶在40℃时对有机硼交联的羟丙基瓜尔胶压裂液(HPG)破胶性能的影响。

表5-3　酶对有机硼交联的HPG压裂液黏度的影响(40℃)

时间，h	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
淀粉酶，mPa·s	145	140	140	130	135	130	130	130
胰酶，mPa·s	150	135	130	125	122	120	120	120

有机硼交联的HPG压裂液的pH值为8.5，从表5-3可以看出，淀粉酶和胰酶在低温、碱性条件下对有机硼交联的HPG压裂液中使用酶破胶剂，就必须对常规酶进行改性，使之在碱性条件下能保持较高活性。Guppta等将一种半纤维素经过特殊发酵工艺，制得一种耐高pH值的活性酶，这种酶在pH值为6.0～10.0的范围内保持60%的活性，实验证实这种耐高pH值的酶工作温度范围是27～50℃，能对瓜尔胶、HEC和HPG等聚合物有很高的降解效率。李刚等开发的HZY-1型低温破胶剂即是一种酶，在35℃时，浓度为0.3%～0.4%的破胶剂对有机硼交联的HPG压裂液有很好的破胶作用。在16h内，破胶水化的黏度下降至4.0mPa·s左右，在四川新扬气田蓬莱镇组气藏压裂施工后，压裂液在12～14h内彻底破胶水化，能自喷排放，最终返排率大于90%。平均单井产量提高10～15倍。上述常规及改性酶破胶剂在碱性下活性只能达到60%。

这些酶破胶剂是非特异性酶基质的混合物，只能随机分解多糖聚合物，或只有部分有效成分可用于水解某一种多糖，因此存在水解速度慢，用量大，难以满足压裂施工需要等问题。另外，由于过去国内用作破胶剂的半纤维素酶是从普通环境生长的微生物中提取而来，通常具有更大的使用局限性，如只能在pH值3.5～8的范围内有效，使用温度也受到一定限制，温度不能超过66℃等；且在普通环境温度下活性较高，一旦与压裂液混合便立即发生水解反应，迅速降低聚合物黏度而

影响施工质量。

(2)专一性酶破胶剂。

瓜尔胶专一性酶破胶剂是 BJ 公司 Tjon - Joe - Pin 和 Bannon 于 1992 年首次引入油田,适用范围广(16 ~ 60℃,pH 值 3 ~ 11),该酶可以将瓜尔胶—无机硼交联冻胶高效破胶,其特点是在携砂阶段可以保持冻胶较好的流变性,同时 1h 后可以将冻胶快速降黏,瓜尔胶半乳甘露聚糖可以彻底降解成二糖乃至单糖,从而达到高效清除裂缝中交联胶体的效果。自从该技术公布 10 年以后,美国使用酶破胶压裂施工的次数达 10000 次之多,我国于 1995 年在辽河油田初次使用了酶破胶技术压裂,也取得了相应的成功,但总的来说,这些酶大多属于耐受中等温度以下的井,并且催化活性低,用量非常大,同时产品贮存寿命短。由于诸多局限性,在过去的 10 年中,并没有得到推广,随着油田进入三次采油阶段,油层越来越深,油藏温度逐年增高,高矿化度及高裂缝分布都给压裂过程中消除破胶不彻底带来的伤害提出了挑战,可以耐受低温至中等温度的酶破胶剂已经不能满足高温、高矿化度油藏条件的施工要求,因此,具有高稳定性,高效的酶的开发日益受到工业界的重视,Hunt 等因地制宜,通过将酶吸附在 1 ~ 15 目的纤维素颗粒中,首选各种果仁壳,然后用部分水解的聚丙烯酸与次乙亚胺或碳二亚胺预聚物交联后的胶体制成半透膜包裹的胶囊,这样在压裂时,酶开始时不立即接触压裂液,随着压裂液挤注入地缝中时,压裂穿过胶囊,释放出其中搭载的酶浓缩液,从而可以耐受较高的 pH 和较高的温度。但这类技术工艺太繁琐,并没有得到大面积推广使用。因此许多生物技术公司及大学实验室对耐受极端工程条件的瓜尔胶酶破胶剂正在进行大量的研究。

后来,美国 Verrennium 公司(原 Diversa 上市公司)利用先进的高通量筛选技术,对美国黄石公园超高温热泉中存在的嗜热菌功能基因进行提取,测序,鉴定及功能筛选,后通过工程菌开发,成功地仿生模拟出嗜热菌所分泌的半乳甘露聚糖酶,具有优良的耐温和耐酸碱,耐高矿化度特性(温度 38 ~ 120℃,pH 值 5 ~ 11,矿化度大于 10%),展示了在油田压裂工艺中里程碑式的轰动的应用前景意义。其后,美国哈里伯顿公司收购了该公司大部分国家的使用权,并广泛应用于日常压裂工程中,大连百奥泰科技公司 2005 年将该类产品引进中国,并随着许多油田研究机构的介入联合开发研究,解决了大量的工艺难题,促进了瓜尔胶类水基冻胶—酶破胶压裂体系的引进和国内科技研发及企业的技术革新,并在近 10 家大中小油田得以推广应用。酶破胶技术在中国油田压裂工艺中应用也日趋成熟。

该类酶属于高效β－半乳甘露聚糖水解酶，传统的酶催化，大多含有金属催化活性中心，但α－甘露聚糖酶或β－半乳甘露聚糖酶并没有金属催化中心，但有很强的高亲和力的催化中心和外围刚性结构。1999 年 Hilge 等成功地得到了甘露聚糖酶的晶体结构，结构分析表明甘露聚糖酶的催化中心（图 5－2）存在着两个对位临近的谷氨酸羧基侧链（Glu128，Glu225），该两个游离羧基相距 3.5A 原子半径，催化部位成沟槽状，并分布着高度有序的亲水和疏水氨基酸残基，如谷氨酸 Glu33，酪氨酸 Tyr31、196，天门冬酰胺 Asn127、259 和组氨酸 His86 均可以与半乳甘露聚糖主链和侧链的氢键相互作用，而色氨酸 Trp30、59，缬氨酸 Val263，甘氨酸 Gly260 等疏水残基与聚糖主链 C—C 键形成很好的亲和力，因此形成了远远低于糖键活化能的过渡物，使糖苷键水解活化能大幅度下降，从而催化糖苷键快速断裂，且酶本身在瓜尔胶降解前后不变，只是参与反应过程，反应后又恢复原状，可继续参加后续的反应。所以酶在短时间内，能将大量的田菁或瓜尔胶等物彻底水解（图 5－3），这就是它的高效性，加之这类嗜热酶外周存在大量盐桥（Glu－Lys，Glu－Arg，Asp－lys，Asp－Arg）所形成的螺旋结构，具有缓冲酸碱能力，极端环境保护催化中心不受影响，使得酶的稳定性大幅度提高。因此，与瓜尔胶反应时可用之不尽。

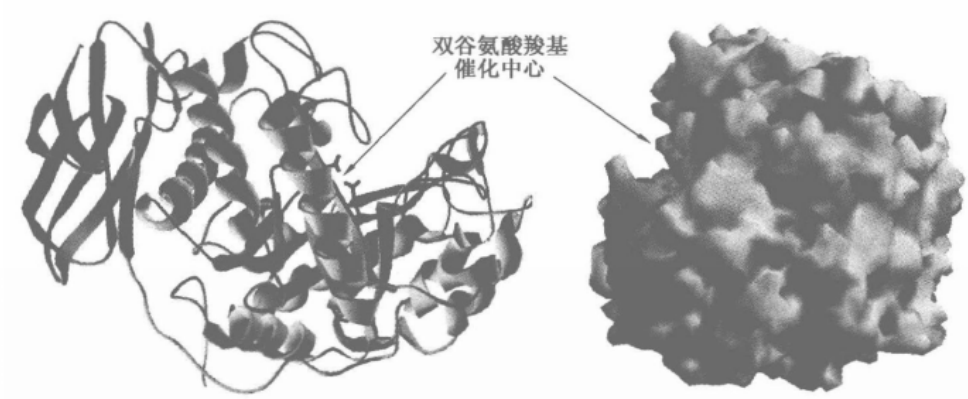


图 5－2　酶催化中心结构特征（基于 pdb1bqc 三维结构分析）

理论上，这样的酶分子催化效率极高（T_0 > 10000/h），与诸多破胶方法相比，瓜尔胶的酶水解法提供了一个再造瓜尔胶结构的强大技术。三种糖基水解酶，即 1,4－β－甘露糖苷酶、1,4－β－甘露聚糖酶和 1,6－α－半乳糖苷酶复配可以将瓜尔胶彻底降解成两个单糖，即甘露糖和半乳糖。1996 年，McCutchen 等报道，可以制得具有双功能半乳甘露聚糖酶，可以既水解瓜尔胶主链也可以切去侧链，这在产品工艺上是非常大的突破。对于酶解反应的研究大多还是集中在降低胶体

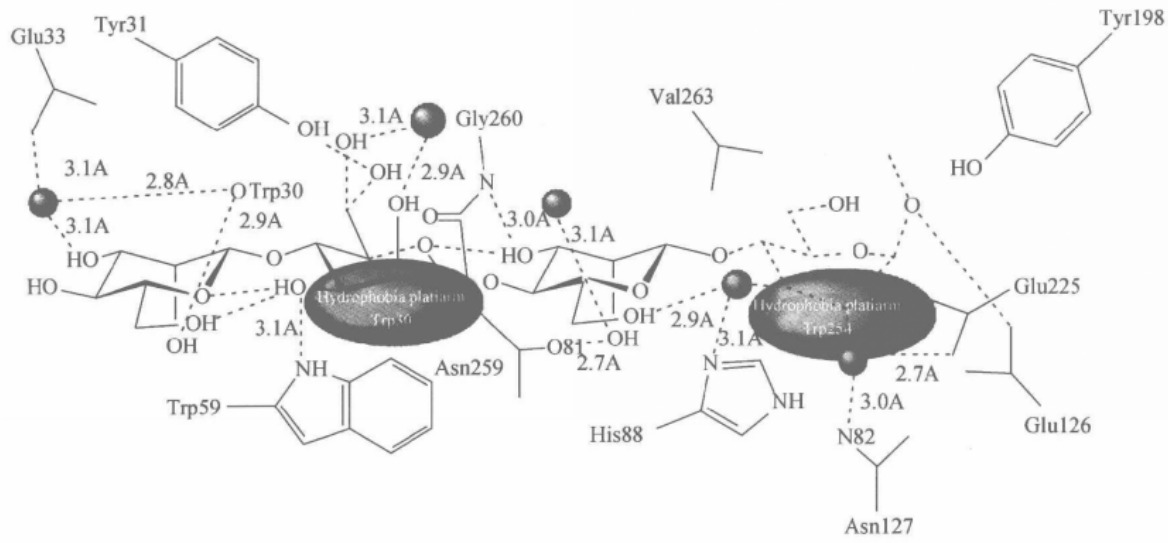


图 5－3　催化中心与瓜尔胶相互作用

的黏度及胶体的流变性能变化关系上，以研究其对工程的影响，所以通过适当调节基液条件，新一代半乳甘露聚糖酶可以充分催化聚合物降解，达到持续破胶作用，且比与氧化剂反应更完全。其最大特点是破胶更彻底，对环境污染小，最适用于浅表地层和环境敏感区作业。

2007 年，美国贝克休斯公司获得专利，利用酶破胶剂延迟返排的同时与能就地生成生物聚合物的微生物连用可以达到堵水压裂一举两得的效果，同时可以通过可生成表面活性剂的微生物，使油藏保持润湿，可以防止水锁，也可以采用生物菌群调节，以压裂液水解产物为营养液清除硫酸盐还原菌释放硫化氢（H_2S）。

随着生物技术及基因工程发展，已经研发出耐温、耐酸碱、耐盐的新型特异性酶破胶剂，适用温度提高到 150℃，这种酶特异性作用于底物（如含酶可以作用的某种糖苷键的植物胶），使聚合物水解成尽可能小的分子，交联剂及多糖聚合物分子大小都不影响特异性酶对目标聚合物的最终降解幅度。这种底物特异性酶可将多糖聚合物降解至不可还原的单糖、二糖或寡糖，从而大大减少聚合物的伤害。与酸化和氧化的反应机理不同，新型特异性酶体系只与目标多糖聚合物反应，不与其他物质反应。同时，特异性酶还具有一种独特的性能，即作为生物催化剂，在其引发的反应过程中不改变自身的结构，而是以超常的速度起循环催化反应。H. A. Nasr－El－Din 等在沙特阿拉伯深气井应用的酶，其耐温可达到 150℃，pH 值最高达到 12. 2。多糖聚合物糖苷键特异性水解酶，遵循的是“一把钥匙，一把锁”原理，它只分解多糖聚合物结构中特定的糖苷键，可将聚合物降解为非还原性

的单糖和二糖。根据对目标聚合物结构中特定糖苷键的分解能力，半乳甘露聚糖特异复合酶可有效地水解半乳甘露聚糖，它由两种 O 键水解酶组合而成。第一种 O 键水解酶是 α－半乳糖甙酶（蜜二糖酶），专门作用于半乳糖取代基，可用来水解末端的非还原性 α－D－半乳糖甙键；第二种 O 键水解酶过去常用来分解瓜尔胶分子，在此专门作用于甘露糖主链，这种水解酶被称作 1，4－β－甘露聚糖环内水解酶（甘露糖 1，4－β－甘露糖苷环内水解酶），可随机水解 1，4－β2D－甘露糖苷键，且本身在瓜尔胶降解前后不变，只是参与反应过程，反应后又恢复原状，继续参加反应。所以在短时间内，能将大量的瓜尔胶及其衍生物彻底分解，这就是它的高效性。

得克萨斯 Crocket 县有一口 Canyon 砂岩井，该井最初曾用瓜尔胶硼冻胶压裂液和过硫酸铵破胶剂进行过压裂处理，射孔井段 1898.9～1983.77m，井底静温 71.1℃，产层渗透率 $0.1\times10^{-3}\mu m^2$。当时该井的产量仅是邻井的一半，返排液样中有聚合物降解产物。用 $792.4m^3$（纯度 75%）氮气辅助的 $18.93m^3$，酶处理液处理该井。处理压力 23.4MPa，低于最初的压裂施工压力 26.2MPa，处理液以 $1.59m^3/min$ 的总排量通过 118.8mm 套管泵入，压裂之前该井产气量为 $1.56\times10^6m^3/d$，压裂后仅为 $2.40\times10^6m^3/d$。实施 LSE 处理后一个月时，该井产气量升为 $3.82\times10^6m^3/d$，9 个月后产量仍在上升，最后稳定在 $7.22\times10^6m^3/d$，几乎是压裂后产量的 3 倍，与邻井 $4.50\times10^6m^3/d$ 的平均产量相比增产显著。

在新墨西哥州东南部，一共 120 口生产井，其中 65 口适用酶破胶剂，55 口用常规破胶剂，对这 120 口井生产统计结果表明，应用酶破胶剂的 65 口井比常规破胶剂产量提高 45%。

压裂酸化改造技术面临对象的复杂性及今后的发展趋势是：（1）微观孔喉结构复杂多变，储集空间类型与渗流机理不清，常规储层评价方法已不适应储层实际情况，使改造的针对性有待进一步加强；（2）基质普遍具有低孔特低渗等特征，比表面大，孔喉细小，各种物理吸附作用强，储层对外来液体的伤害远高于其他储层，在压裂材料研制、工艺参数设计、压后返排策略和措施上等需要加强相应的攻关研究；（3）裂缝起裂与造缝较为困难，裂缝形态复杂多变，难以进行有效的模拟优化与控制；（4）储层岩石的变形可能不符合常规的线弹性特征、现有基于线弹性为基础的各种模拟预测软件，需要进行某种改进才能应用；（5）深穿透、高导流的裂缝目标难以真正实现，使压裂酸化后的有效期和稳产效果难以保证；（6）在压后试油与试采策略，特别是返排与投产制度优化上，要综合考虑基质及天然裂缝两

者的应力敏感性及流压波动造成的周期性加载与卸载对人工裂缝导流能力的影响。

5.4 破胶剂选择

5.4.1 破胶技术

压裂液中加入破胶剂可以降低聚合物黏度使压裂液有效的从裂缝中返排，普遍使用的破胶剂有酸、氧化剂和酶。目前最常遇到的挑战是深井和高温井，如何迎接这些挑战而研发出新型、高效、适用性广的破胶剂仍是工业界科学家们的研究热点。

为了优化压裂设计过程中液体的性能，从以下几个方面讲述压裂液破胶剂：

(1)破胶剂的定义和应用。

压裂液主要的作用是帮助形成人工裂缝，然后，传输足够的支撑剂到裂缝中，使储层能生产，压裂液一般是应用瓜尔胶或改性产品的水基压裂液。

当支撑剂和压裂液基液混合泵入井底裂缝后，压裂液必需要返排，使支撑剂滞留在裂缝中以支撑裂缝，而且并不伤害支撑裂缝导流床。为了完成返排，施工后必需使压裂液彻底破胶以优化支撑裂缝，能降低压裂液黏度的化学添加剂叫做破胶剂。

水基压裂液用于增黏是通过加入0.239% ~0.838%瓜尔胶或者其改性产品。瓜尔胶聚合物，来源于植物瓜尔胶豆产品，化学上称为半乳甘露糖。瓜尔胶溶解在水里形成基液，添加适当的交联剂形成更高的黏度，称为交联液。这里论述的水基压裂液的交联剂主要是金属离子如锆、钛、硼的化合物，一般基液的黏度是20mPa·s到50mPa·s，当交联后，基液的黏度增长2~100倍，主要依赖于温度、实验方法和交联剂类型的应用。

(2)破胶剂工作原理。

瓜尔胶聚合物的相对分子质量一般是2200万，破胶剂通过剪断聚合物长链而降低其相对分子质量。当聚合物长链被剪断，液体黏度随之降低，参见图5-4，当瓜尔胶聚合物的相对分子质量降为10000时，使液体的黏度接近于水，单个瓜尔胶聚合物剪成接近200小片，以消除黏度的效应。

另一方面，交联瓜尔胶可以使其相对分子质量达到很高的数值，实际上大量的交联是可行的，它们实际的形式取决于系统的剪切水平，相对分子质量和液体

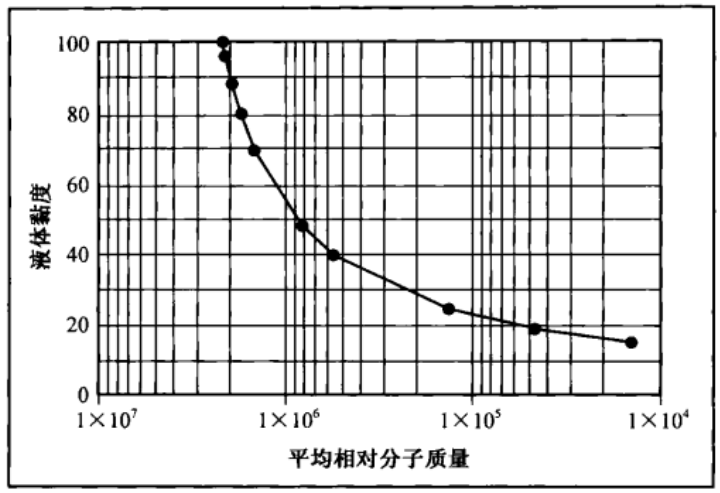


图 5-4　平均相对分子质量和液体黏度的关系

所受到的剪切水平成反比，并不知道精确的交联位置，但它可能是 1 到 10，交联剂的数量和形成聚合物的相对分子质量能有效的改变液体的黏度。

由硼离子交联的产品是可逆的，在中性或酸性条件下能完全解除交联，然而与锆、钛、锑和铝等离子交联成的化合物是不可逆的，只能靠非传统的方法破胶。压裂液破胶是通过降低相对分子质量来降低瓜尔胶聚合物的黏度，这个过程发生在聚合物链上的交联链上。

当支撑剂在裂缝中铺置和施工结束，裂缝闭合，支撑剂的导流床孔隙充满压裂液并且应该清除，因此压裂液必需返排，以获得最大的支撑缝导流能力。去除压裂液的简易方法是应用破胶剂降低液体的黏度。

(3)滤饼问题。

在水力裂缝形成的过程中，液体从裂缝中滤失到地层，滤失过程发生在裂缝壁面。而当水、KCl 和破胶剂进入地层后，由于瓜尔胶聚合物是体积较大的颗粒，因此并不能进入地层的基质中去，而是形成滤饼，仔细检查这些滤饼，它们是交联的或者未交联的瓜尔胶，是半弹性的、橡皮状的物质。分析发现一般的压裂液含有 99.5% 的水和 0.5% 的聚合物，滤饼含有 95% 水和 5% 瓜尔胶聚合物。虽然其中水的含量较高，但是滤饼的特性是水也能很紧密的连接瓜尔胶，当裂缝闭合，支撑剂床的导流能力可以被聚合物滤饼损害。许多研究也已证明量化了滤饼对裂缝导流能力的影响程度，正是由于滤饼对支撑剂床和裂缝导流能力的影响，考虑在现场施工中一定要清除滤饼。

(4)破胶剂选择。

任何一种破胶剂都满足不了每种情况,这就要求从全方位地考察破胶剂本身和施工的要求。首先要了解破胶剂的性能,为了减少液体的黏度并接近水的状态,破胶剂要保持平衡状态,在施工过程中,过早的降低液体的黏度可能会引起工程的施工事故,也就降低了所获得的导流能力,图 5 - 5 是假定压裂液黏度对破胶剂要求的曲线,理想的黏度是曲线 1,在整个施工过程中,直到支撑剂入井以前,液体的黏度保持 100%,然后液体立即破胶成水的黏度。而实际情况下黏度是曲线 3,液体中含有可溶性的破胶剂,大多数破胶剂能保证压裂施工 0.5 ~4.0h。

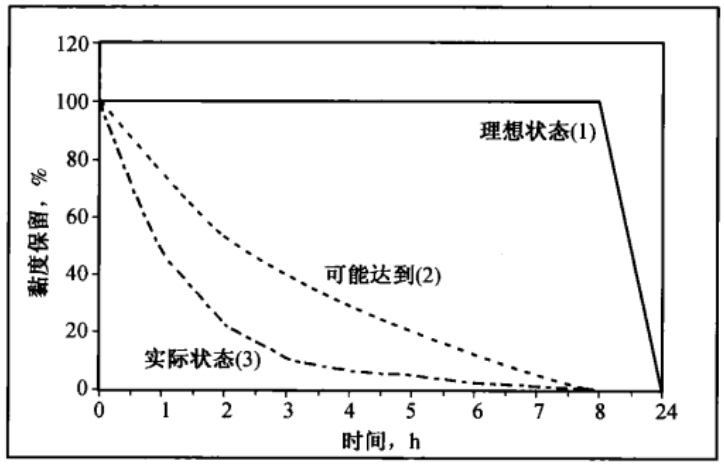


图 5 - 5　破胶曲线对比

最理想的破胶剂选择标准是泵注结束时间液体的黏度保持 50% 以上,可以通过泵注时间来调整在油藏温度下所需要的液体黏度。

① 选择的标准。

压裂液流变的评价方法是可行的,流变试验可用于选择破胶剂或者破胶剂类型来达到在泵注过程中所希望的黏度。当选择破胶剂的时候应该按以下标准:破胶剂对支撑剂传输性能的影响;对裂缝导流能力的影响;经济上可行。

② 支撑剂传输。

试验方法和支撑剂传输数据库是基于早期的研究,支撑剂传输用黏度来表述,因此,破胶剂对支撑剂传输的影响是负面的。评价液体对支撑剂导流能力的影响方法已确定,破胶剂的影响用流变试验方法确定,用于压裂施工设计的压裂液要形成所需要的支撑裂缝缝长和良好的支撑剂传输,评价液体中破胶剂对支撑剂传输的影响。

③ 裂缝导流能力。

破胶剂对支撑裂缝导流能力的影响是难于量化的，对于渗透性地层有足够的滤失形成滤饼，存在的聚合物滤饼对支撑床造成伤害，滤饼解聚需要大量高浓度的破胶剂，但是在施工过程中保持液体黏度是有一定困难的，有时高浓度的破胶剂采用可控制释放产品或者稳定的、可溶性的破胶剂，在液体返排过程中和生产过程中它能连续溶解滤饼，不幸的是，导流试验的测试依赖于测试程序的应用，通过模拟裂缝的清除和水的返排测定泵注的液体对导流的影响，例如，对用硼交联压裂液的支撑剂导流能力估计过高，相对于实际井的产水量，由于它的滤失率高，因此能产生大量的水。

④ 经济因素。

选择破胶剂的性价比是考虑增产过程中重要的经济因素，不管设计、材料和施工过程，一个不带来导流能力伤害的破胶剂的应用说明压裂施工是成功的，由于破胶剂在压裂的整个费用占很少的比例，一般不在破胶剂上节约费用。当选择良好的破胶剂同时拥有较低的费用是比较理想的，如果没有应用所需要的破胶剂浓度和类型将达不到所希望的效果。

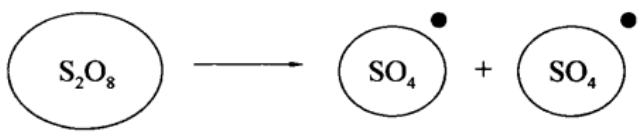
(5)破胶剂类型。

用于降低瓜尔胶及其改性产品聚合物黏度常用的化学破胶剂是：氧化剂、酶和酸。所有这些物质是通过破坏聚合物的链来减少压裂液的黏度。一旦连接聚合物的链断裂，不管应用那种破胶剂类型，原来的聚合物链变为片状。破胶剂的选择取决于测试温度、pH 值、时间和每个施工所需要的黏度曲线。

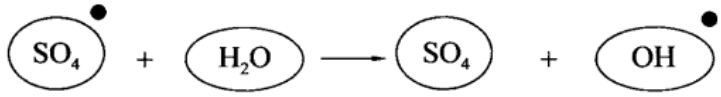
① 氧化型破胶剂。

过硫酸钠、钾、铵类破胶剂已成功有效的应用了 30 年，这些类型的破胶剂是在聚合物链上发生氧化化学反应，进行降解破胶，结果是聚合物本身并没有被氧化，过硫酸铵类工作原理如下所示：

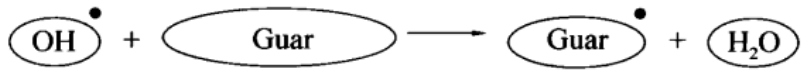
A. 过硫酸铵离子分解成两个基本的分子，这个过程是链的开始。



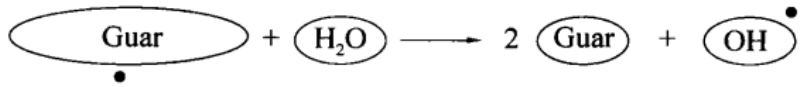
B. 硫酸根分子和水结合形成硫酸盐和两个新的羟基。



C. 羟基分子和瓜尔胶反应形成水合瓜尔胶分子，不同的瓜尔胶分子在不同的水合位置反应，一个瓜尔胶分子能在瓜尔胶内部和外部反应。形成不同的瓜尔胶单元。

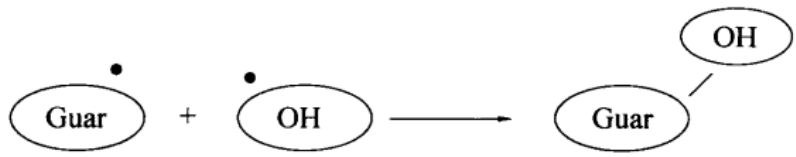


D. 当特定的瓜尔胶单元形成，能和水再次反应，使链从瓜尔胶聚合物链上移开，这种反应形成两个短链分子，都是水合离子。



E. 按照 D 的水合反应连续进行到步骤 C，每次都是按顺序发生，就能降低聚合物的相对分子质量，整个过程就是破胶过程。

F. 水解反应终止步骤。



另一种说法是过硫酸铵破胶剂仅仅反应两次，它们能形成两个水合单元，它们可以反应、重组和反应数百次甚至上千次，这个反应是离子化过程。使过硫酸铵有效的对瓜尔胶聚合物破胶，过硫酸铵形成两个原子氧的速度取决于温度，当温度低于 49.9℃，过程很慢，而且反应必须有催化剂以获得所需要的破胶速度，催化剂能加速化学反应，但它并不参于化学反应，催化剂的种类很多，包括各种的有机铵和无机材料都可以应用。当温度高于 49.9℃，过硫酸铵分解加快，图 5－6 是过硫酸钠分解速度与温度的函数，当温度高于 93.3℃时并不建议应用过硫酸铵破胶剂，尽管温度超过 93.3℃，有良好的破胶效果，由于它破胶速度太快而不能控制，然而，过硫酸铵破胶剂也可以有效的应用在温度超过 93.3℃的地层，先通过处理冷却地层，在泵入地层的真实温度可能仅仅超过 93.3℃几分钟。

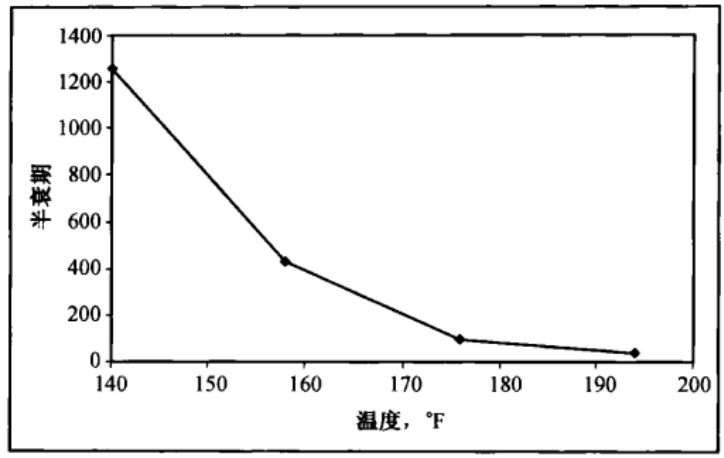


图 5－6　过硫酸盐在 pH 值为 10 的溶液中的分解速度

② 酶破胶剂。

酶是较大的蛋白质分子，它能分解植物链，单一酶含有至少 150 个氨基酸，特殊的含有 400～500 个氨基酸，和过硫酸铵的相对分子质量相比，酶的相对分子质量接近 10000，相比较瓜尔胶的相对分子质量是 200 万，酶的分量也是小的。

由于酶的活性使它能进行生物化学反应，酶的种类和工效研究非常广，所有酶反应有一个共同点：含有多少氨基酸的蛋白质存在精确的物理配置，它充许酶使化学键有特殊的化学力，能使替代的物质进行催化反应，特殊的力在低温下能进行内部快速的反应。

A. 酶的工业应用。

许多工业过程需要温度，当超过温度后，酶的形状变化成为另外一种，而且酶的催化能力受到破坏，基于这点，酶是没有活性的，当温度较低，酶可以回到它原来的活性，另外一些时候，酶并不能恢复它的活性，因为它的结构已经受到破坏。

高温限制了酶在工业方面的应用，HSE 研究纤维素酶的使用温度大约为 65.6℃，如图 5－7 所示。酶作为破胶剂使用，对其影响最大的是使用温度，其次是 pH 值，大多数酶包括纤维素酶在 pH 值大于 10 以上时并不能使用。

目前石油工业上用于破胶剂的蛋白酶的活性不超过 93.3℃，因为菌的活性和生产的酶是在 Yellowstone National Park 的 geysers 层，在工业上没有一种酶在沸水中能保持 1 小时的活性，因此酶的破胶技术在增产工业上应用没有超过 93.3℃。

B. 酶的工作原理。

酶破胶过程称为水解，聚合物的水解涉及将连接聚合物的链直接转化为水。

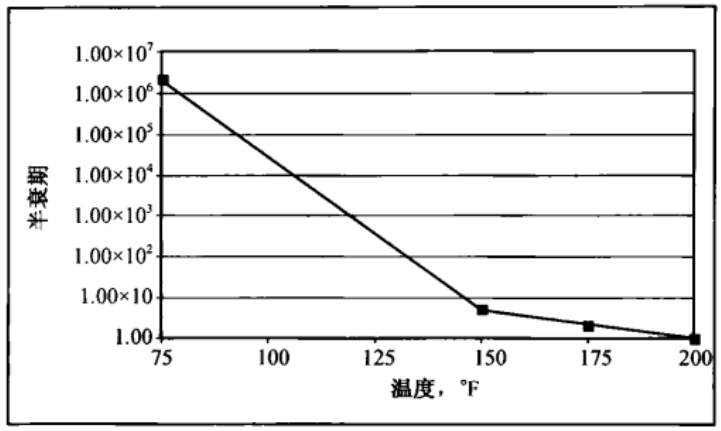


图 5－7　酶破胶剂在低 pH 值溶液中的活性

通过升高温度或降低 pH 值来进行水解，在特定的条件下，酶能加速水解，例如，pH 值为 5，温度 65.6℃，瓜尔胶的水解需要一天的时间，但当应用少量的酶时，相同的水解程度只需要几分种。早期的讨论，酶作用于取代分子的化学键力，这些力使取代分子的水解反应迅速进行。石油工业对酶感兴趣是它能有效的降低瓜尔胶聚合物类的黏度。

C. 酶的选择。

酶是按它们的性能分类，而不是按化学成分和结构。例如，能破坏蛋白质的酶称为蛋白酶，降解淀汾的酶称为淀粉酶，能降解纤维素的称为纤维素酶，破坏瓜尔胶的酶也就是半纤维素称为半纤维素酶。大多数商业酶是混合酶，单一产品酶是很昂贵的，不仅技术上不容易，而且经济上也是不可行的，按照“一把钥匙开一把锁”的原理，所有的酶都有应用的条件。例如，对瓜尔胶降解最理想的酶可能对蛋白质没有活性，因此，对瓜尔胶降解的酶称为瓜尔胶特效酶。

由于油田上应用的酶是混合物，特定的产品对瓜尔胶及其衍生物有活性。为了避免几个酶的影响，商业上为瓜尔胶及其改性产品、HEC 提供有活性的酶，能观察到破胶速率的变化。

D. 酸破胶。

酸和酶的水解一样提供相同的破胶，然而，酸在实际应用中较为困难。

酸破胶的难点：酸不能经常用于瓜尔胶聚合物的破胶是由于它的成本、破胶速率控制相对较差，化学配伍性不好，以及对金属材料的腐蚀。酸破胶的另一个难点是地层是一个大的缓冲器，应用少量的酸可以通过地层水和矿物质而消耗，这种吸咐能迅速的改变压裂液的 pH 值，影响破胶反应的进行，大

多数地层水的 pH 值为 6 ~ 8，当压裂液接触地层时，液体 pH 值随地层 pH 值而改变（如图 5 - 8）。

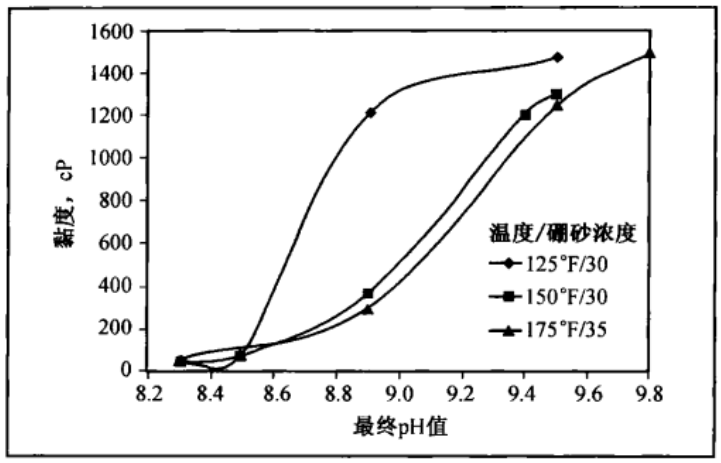


图 5 - 8　0.36% ~ 0.42% 在硼压裂液黏度和最终不同 pH 值的曲线（79.5℃）

不管初始液体的 pH 值是多少，压裂返排液的 pH 值正常情况下接近地层水的 pH 值。当 pH 值变化时，难以准确测量。有些学者认为液体不能迅速反应出 pH 值的变化。例如，两个分别装有 pH 值为 5 和 10 水的溶液的容器用 4in 管线连接，在 16h 后，pH 值并没有改变，这个现象说明，如果观察到压裂液和地层的 pH 值变化，必须涉及大的容器。如果地层的 pH 值低于压裂液的 pH 值，而且在地层 pH 值条件下能保证破胶，就能观察到自动破胶。形成裂缝后交联压裂液就会接触地层水，改变液体的 pH 值，使返排液的 pH 值接近地层水。

瓜尔胶或者改性产品的稳定性与液体的 pH 值和水溶液中氧化剂的浓度有关，当氧化剂效果没有作用的时候，在低 pH 值和高温条件下，黏度迅速降低。用酸做破胶剂的温度局限于 121℃，如果要求液体稳定在 135℃以上，液体的 pH 值应该保持在 9 以上，较低的 pH 值时液体不稳定。温度在 121 ~ 135℃，液体保持适当稳定性的 pH 值应在 5 以上。当 pH 值降低到 5 以下，无论什么温度下，瓜尔胶聚合物都不稳定，然而，大量的酸能降低液体的 pH 值，并且能解决地层的缓冲效果。

酸破胶剂的应用有局限性，但是延迟释放酸却是个例外，第一是延迟释放酸用于不交联的硼酸盐，第二是延迟释放酸可能应用于酶破胶剂，特别是低温条件下，应用在 pH 值为 9 ~ 11 的硼压裂液中，利用延迟释放酸降低液体的 pH 值，使酶生效，因为在开始的高 pH 值条件下无论是延迟酶还是常规酶都没有活性的。

③ 控制释放破胶剂。

加到压裂液中的破胶剂如氧化剂、酶、或者酸破胶剂，它们可直接参加反应，并不能控制释放破胶剂；常规的破胶剂通常溶解在压裂液中，并且随着温度的升高溶解度增大。添加在压裂液中的控制释放破胶剂不能立即反应，应用控制释放破胶剂的材料包括两类：固体和液体材料。

A. 固体控制释放破胶剂。

固体控制释放破胶剂通常指的是胶囊，固体产品允许活性的破胶剂物质通过渗透、挤压或者溶解的方式，使其在水溶液中得以生效，许多现成的技术形成固体、胶囊控制释放破胶剂的生产，大多数常用的方法是流化床法，即颗粒破胶剂（如过硫酸铵）放在流化床上使液体通过空气流动沸腾，达到控制释放的速度。流化床变化范围是10% ~50%的重量，取决于所希望的厚度和最初破胶剂颗粒的体积，小颗粒的破胶剂需要重的外包材料以获得和大颗粒相同的厚度。

喷涂层、控制释放固体破胶剂通常的释放方式是渗透。图5-9是典型的释放曲线，在喷雾过程中，喷雾渗透是通过小的（1 ~2μm）衣料，最初的小洞是测量出口而使水渗透，破胶剂溶解放出。

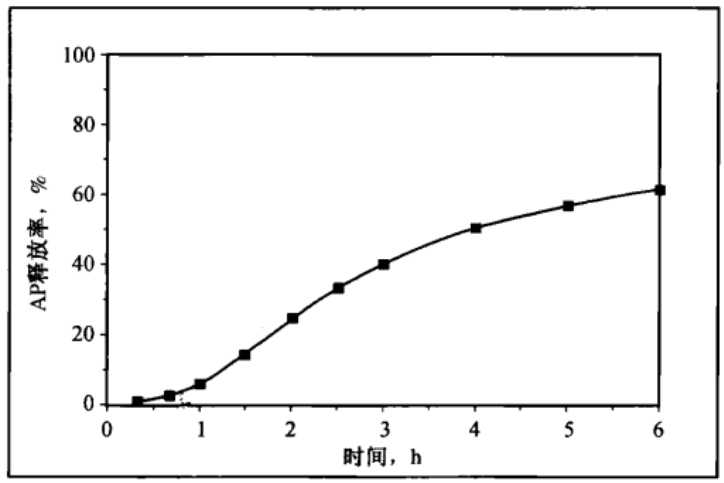


图5-9　AP胶囊破胶剂溶液的释放曲线（pH值=10，79.5℃）

前面叙述的挤压控制释放是理想的，在实际情况下，当裂缝闭合让足够的压力挤压使包衣完全释放是很困难的。虽然挤压释放是可行的，目前并不能应用在石油工业上。控制释放破胶剂的一种类型是在内部使用惰性材料和固体形成混合物，这些混合物的应用是有一定局限性的，因为活性材料暴露在水中能立即释放而其他材料不能释放；另一种破胶剂类型是属于缓慢溶解的材料，虽然理论上

可行,但在现实应用中,这些材料也是有局限性的,过早的暴露释放或者高温条件下溶解速率提高。

B. 液体控制释放破胶剂。

液体控制释放破胶剂通常采用将几种能进行化学反应的物质混合形成活性破胶剂,液体控制释放破胶剂应用条件如图 5 – 10 所示:

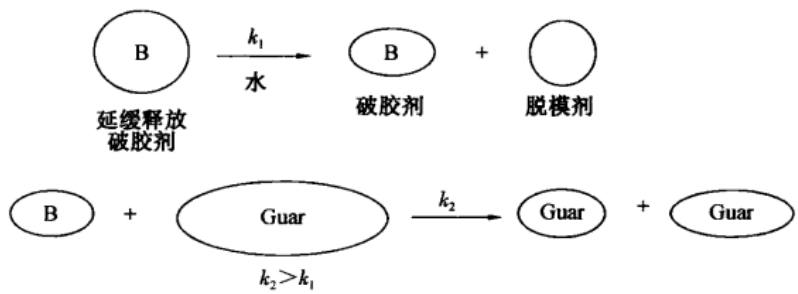


图 5 – 10　液体控制释放破胶剂

这个例子的次序是有机酸如甲酸(B)和甲醇(DR)反应形成酯称为甲酸甲酯(DRB),在特定的温度条件下,甲酸甲酯能慢慢的分解(k_1),充许破胶反应(k_2)的发生。许多有机化合物水解反应生成破胶剂,一般的水解生成酸,因此所关心的是酸破胶剂的应用,这种类型的破胶剂固有的问题是温度能加速破胶剂的水解,因此它们不能在较大的温度范围内使用,包衣材料释放破胶剂是通过渗透对温度的依赖性较小,而化学反应速率对温度的依赖性大,因此固体包衣有其优点,固体控制释放破胶剂的另一个优点是滤失小,不会滤失到地层中。固体控制释放破胶剂能存在于裂缝的滤饼中,也能提供高浓度的破胶剂有利于滤饼的清除。

5.4.2　筛选破胶剂的实验方法

下列实验用于选择破胶剂:(1)室内实验(包括① 静态实验;② 动态实验;③ 黏度流变曲线;④ 导流实验;⑤ 支撑剂沉降速度试验;⑥ 动态支撑剂沉降速度试验;)(2)现场试验(包括① 返排液分析;② 产能分析)。

(1)室内实验。

① 静态实验。

静态实验是常规实验,实验测定破胶的条件是:

A. 瓜尔胶和破胶剂放在密封瓶中;

B. 把密封瓶放置在水浴锅中,温度是油藏温度,评价所希望的破胶时间;

C. 评价压裂液的结果。

实验经常用于筛选各种破胶剂浓度。对于交联液测试主要是观察交联液变稀，还是交联液破胶，应用 Fann35 黏度计测量黏度或其他同类装置，温度超过 93.3℃，容器必需加压。

该实验的缺点是在破胶过程中没有获得足够的黏度曲线的信息，通过这个实验只能说明液体能够破胶。实验的结果能导致加入过多的破胶剂，表 5－4 是 HYBOR G3295 压裂液静态破胶的实验数据，加入不同浓度 OptiFlo III 破胶剂（lb/1000gal），实验记录的交联液（C）、弱交联（WC），或者在 $51s^{-1}$ 下的黏度。

表 5－4　HYBOR G3295 压裂液的静态破胶数据

时间，h	OptiFlo III 破胶剂的浓度							
	0	1	1.5	2	2.5	3	4	5
1	C	C	C	C	C	C	WC	11
2	C	C	C	C	C	C	WC	2
3	C	C	C	24	15	12	12	—
4	C	C	C	6	5	5	2	—
5	C	23	6	4	—	—	—	—
8	C	4	3	—	—	—	—	—
24	C	—	—	—	—	—	—	—

由于交联液是随着时间和剪切降解，破胶速率也是剪切降解，静态破胶实验预测的破胶时间比液体在剪切情况下的时间长。

② 动态实验。

动态实验弥补了静态实验的不足，包括剪切破胶过程，实验测试放在静态瓶子中，保持在破胶过程中连续转动，转动加速了破胶速度。

破胶条件的理想模型是液体的剪切条件和压裂过程的条件相同，在施工结束后，液体保持静态直到破胶完成。动态实验或者用相似方法不能定义液体的剪切标准，不能广范的应用，因为剪切速率很难定量，对于破胶时间超过 8～12h，静态破胶实验更易接受，因为在泵注完成后，液体的大部分时间是静止状态。

③ 黏度流变曲线。

含有破胶剂的压裂液的流变曲线显示的不仅仅是液体的破胶，也能显示黏度的变化过程。针对快速破胶（2～4 倍的泵注时间），研究了破胶剂类型、浓度及黏度的关系，用 Fann50 或者相近的仪器进行测量。图 5－11 是用 Fann50 黏度仪测试的样品破胶数据。

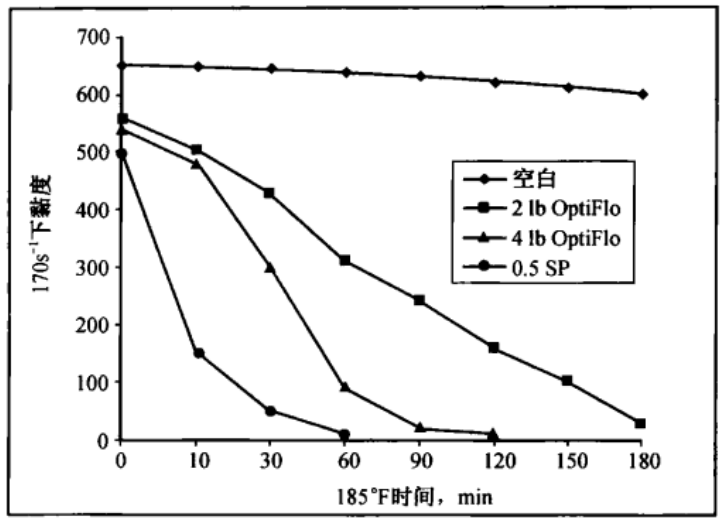


图 5－11　范 50 的破胶数据

④ 导流测试。

压裂液在岩心端面的滤失形成滤饼，将岩心制成岩心板并放置支撑剂，在一定的闭合应力和温度下进行破胶，破胶完成后，测试液体包括水、气或油，通过支撑导流槽，测量支撑剂导流能力恢复率和相同的没有滤饼的液体进行对比。综合伤害可能是由凝胶滤饼引起的，主要取决于压裂液类型、破胶剂类型、破胶剂浓度、温度、实验方法和其他因素，与清洁的支撑剂相比，导流能力恢复率为 10% ~90% 。

测试结果证明伤害是由滤饼引起的，无论形成的滤饼厚度是多少，通过导流能力实验的滤饼伤害的值可能过高，和实际的生产相比，高于实验室预测的数据，图 5－12 是实验数据。

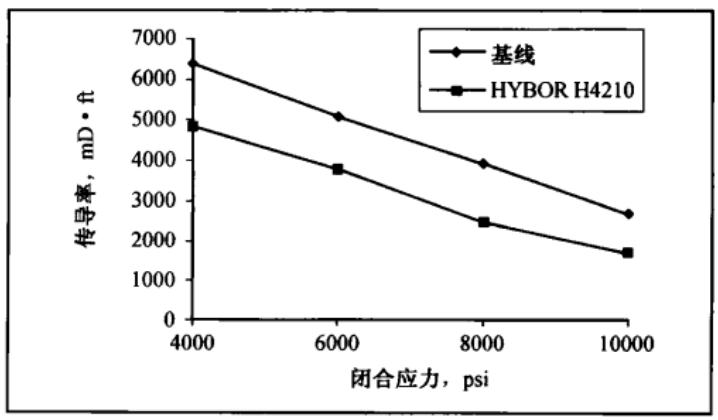


图 5－12　在 250℉的导流能力(976kg/ft²)

压裂液传统破胶剂的用量相对较低以保证施工过程中压裂液的黏度损失较低，但对裂缝导流能力的恢复率没有明显的改善。为了解除滤饼，需要高浓度的破胶剂，在长期的测试过程中，建议应用胶囊破胶剂，但是即使提高破胶剂浓度也不能完全清除滤饼。

⑤ 静态沉砂试验。

把压裂液和所需浓度的支撑剂混合以估算压裂液携砂能力。大多数压裂液剪切都会变稀，在静态条件下，它们的黏度较高，如果压裂液在静态条件下没有悬砂能力，一旦预测在剪切条件下，支撑剂传输能力没有理想状态好，可以通过观察砂子在广口瓶中相对沉降速率来测量破胶剂对悬砂性能的影响，图 5－13 是样品沉降速率。

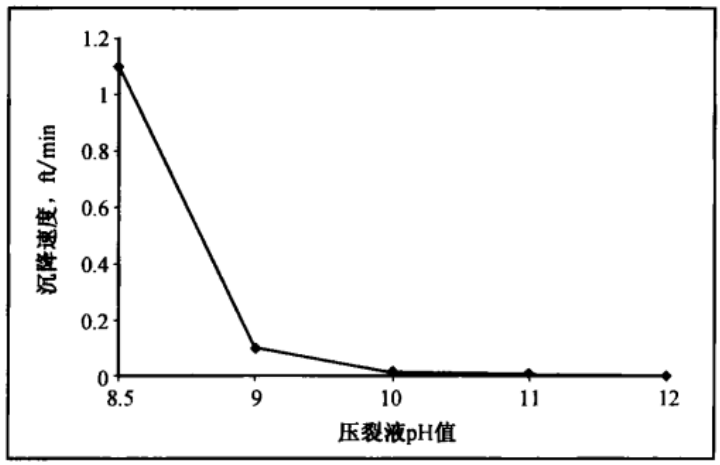


图 5－13　硼压裂液在温度 180℉时 20～40 目支撑剂的沉降速度

⑥ 动态沉降速率。

在石油增产行业，目前没有一个可靠并准确的方法评价支撑剂的携砂能力，许多研究直接或间接的评价支撑剂的携砂性能，破胶剂对携砂性能的影响是负面的，未来的研究有必要量化这种影响。

(2)现场试验。

① 返排液分析。

不管是否进行室内试验，油田结果和数据都必需仔细分析，当压裂施工完成，如果大部分的水和压裂液排出，则认为破胶成功。然而，通常返排率低于 100%，而且油井返排速率并不能反应破胶问题，关于完全破胶与否很难回答，因为地层的吸附和稀释阻止了物质的平衡，但如果返排液是交联冻胶或稀胶状态，则说明

破胶存在问题。现场也观察到一些液体，特别是硼压裂液，在井底高温情况下，可能是接近水状的液体，但返排到地面温度下又明显出现返胶现象，油井有足够的压力也不能清除所存在的问题。

② 产能分析。

破胶试验的最终标准和压裂施工其他方面的标准就是获得产能，虽然做的比较少，产能和地层压力能分析有效的裂缝缝长，过去的施工分析对油公司和服务公司都有好处，通过测定有效的支撑裂缝缝长，试验能评价施工设计和破胶剂的选择和浓度。

过硫酸盐是常用的氧化型破胶剂，具有较广的适用范围。为实现快速彻底破胶，要求破胶剂的用量应尽可能的高，但这将影响压裂液的耐温耐剪切性能和流变性能，以致造成施工失败。为了解决压裂液黏度保持和施工后使压裂液快速彻底破胶的矛盾，针对西峰油田的研究区块 40 ~ 80℃储层温度，使用新开发的酶破胶剂和尾追破胶剂浓度技术的双元破胶剂体系，很好地解决这一矛盾，达到保持黏度和快速破胶的目的。下面重点介绍酶破胶剂的研制及国内产业化应用性研究的进展，以弥补氧化型破胶剂的不足。

5.4.3 生物酶破胶技术的研究

(1)酶破胶剂研制。

目前普遍采用的强氧化剂类化学破胶剂，破胶效果不甚理想，存在着破胶不均匀、不彻底，易造成残渣、未破凝胶伤害等问题。针对此问题与大连百奥泰科技有限公司联合开发了用于瓜尔胶类专一降解作用的高效酶破胶剂，并对其在压裂工程上的应用作了详尽的研究，该专属性酶的研制过程主要包括以下内容。

① 细胞提取及粗酶的制备。

Thermotoga neopolitana 5068 菌株来源于美国微生物菌种保藏中心。细胞在人工配制的海水培养基中培养。另外添加 0.1% 酵母提取物，0.5% 胰蛋白胨，0.5% 乳糖和 0.03% 瓜尔胶。每升培养基的组成含量包括：NaCl：15.0g，Na_2SO_4：2.0g，$MgCl_2 \cdot 6H_2O$：2.0g，$CaCl_2 \cdot 2H_2O$：0.50g，$NaHCO_3$：0.25g，K_2HPO_4：0.10g，KBr：50mg，H_3BO_3：20mg，KI：20mg，$Fe(NH_4)_2(S04)_2$：15mg，$Na_2WO_4 - 2H_2O$：3mg 和 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$：2mg。其中，乳糖、瓜尔胶、K_2HPO_4 和 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 在溶液灭菌后加入。乳糖、K_2HPO_4 和 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ 经 0.2 - pm 滤器过滤后加入培养基。培养基与培养瓶在 98℃下加热 30min 后，通入氮气，加入 $Na_2S \cdot 9H_2O$(0.5g/L)。将培养基冷却到 80℃在厌氧的条件下培养。

② β－甘露聚糖酶的分离纯化。

在室温厌氧条件下，应用快速蛋白质液相色谱法分离、纯化 β－甘露聚糖酶。对 β－甘露聚糖酶的纯化根据如下步骤依次进行：

A. 离子交换层析：根据 β－甘露聚糖酶的等电点，使用平衡液和高离子强度洗脱液将粗品中的 β－甘露聚糖酶洗脱收集，得到粗品 β－甘露聚糖酶。

B. 疏水层析：进一步纯化 β－甘露聚糖酶。将离子交换层析后的洗脱液稀释进行疏水层析，以去除洗脱液中的杂蛋白。

C. 凝胶过滤层析：根据 β－甘露聚糖酶分子质量，将上步收集的洗脱液进行凝胶过滤层析，将 β－甘露聚糖酶从其相似相对分子质量的蛋白质中洗脱出来。

D. 阴离子交换层析：进一步精纯 β－甘露聚糖酶，收集并浓缩洗脱液。

③ α－半乳糖苷酶的分离纯化。

在室温厌氧条件下，应用快速蛋白质液相色谱法分离、纯化 α－半乳糖苷酶。对 α－半乳糖苷酶的纯化根据如下步骤依次进行：

A. 离子交换层析：根据 α－半乳糖苷酶的等电点，使用平衡液和高离子强度洗脱液将粗品的 α－半乳糖苷酶洗脱收集。

B. 疏水层析：将离子交换层析后的洗脱液稀释进行疏水层析，以去除粗品酶洗脱液中的杂蛋白。

C. SepHacryl S－300 凝胶过滤层析：根据 α－半乳糖苷酶分子质量，将上步收集的洗脱液进行凝胶过滤层析，将 α－半乳糖苷酶从相对分子质量差别较大的蛋白质中洗脱出来。

D. 阳离子交换层析：进一步精纯 α－半乳糖苷酶，收集并浓缩洗脱液。

E. SepHacryl S－200 凝胶过滤层析：根据 α－半乳糖苷酶分子质量，将上步浓缩的洗脱液进行凝胶过滤层析，将纯的 α－半乳糖苷酶从其相似相对分子质量的杂蛋白质中洗脱出来。

(2)酶的类型筛选。

通过一系列的提取、分离和纯化过程，从破碎细胞液中提取到的 GLZ－1(Dr. Nzyme®)酶比原始浓度提高了 181 倍，产率为 14%；通过 SDS－凝胶电泳和凝胶过滤法测得这种蛋白质的相对分子质量，GLZ－1(Dr. Nzyme®)酶的相对分子质量约为 65kDa。

该 GLZ－1 酶可将多糖聚合物降解至高度水溶性单糖，从而大大减少残渣伤害。它是一种无味绿色液体，4℃可保存 30d。GLZ－1(Dr. Nzyme®)主要通过克隆，基因表达扩增，微生物发酵，再经纯化精制而成，因此具有原生的极端微生物

所产生的酶所具有的一切特性。可作为水解半乳甘露聚糖的高专属性酶。该水解酶使用温度范围广、耐盐、耐酸碱，有可靠的安全性和超高效植物胶生物分解性，降黏效率高。GLZ－1（Dr. Nzyme®）破胶技术就是这种特异性复合酶和常规破胶剂（过硫酸铵）技术的复合应用。

GLZ－1 酶中的 β－甘露聚糖酶作用于瓜尔胶分子的 β－（1，4）糖苷键，α－半乳糖苷酶作用于 α－（1，6）键。因此，GLZ－1 酶在水解瓜尔胶长链的同时，还能将其侧链从长链上水解下来，因此，使用 GLZ－1 酶做为交联冻胶的破胶剂能满足施工要求，同时避免了破胶中存在死角问题。

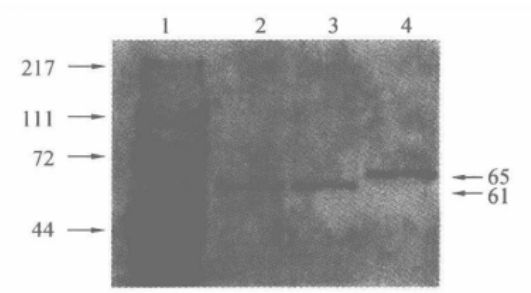


图 5－14　聚丙烯酰胺凝胶电泳纯化从 Thermotoga neopolitana 5068 菌株纯化 β－甘露聚糖酶和 α－半乳糖苷酶

带 1—标准相对分子质量；带 2 和 3—纯化的 α－半乳糖苷酶；带 4—纯化的 β－甘露聚糖酶

① GLZ－1（Dr. Nzyme®）酶破胶剂与常规氧化性破胶剂物理化学性质对比。

GLZ－1（Dr. Nzyme®）酶破胶剂是低浓度压裂液体系使用的一种单一多功能液体酶制剂，与植物胶作用持久，可进一步降低压裂液滤失形成的滤饼和凝胶破胶液残渣对储层的伤害，且安全可靠，对人体无伤害，属于环保型材料。

工业用过硫酸铵为白色粉末状结晶，具有强氧化性和腐蚀性。干品具有良好的稳定性，但是在潮湿环境中易受潮结块；其与还原性较强的有机物混合可引起着火或爆炸；不能与易燃、易爆和还原性物质共贮混运；运输时应有遮盖物、防止受潮、要轻装卸，防止包装破损。

因此，GLZ－1（Dr. Nzyme®）酶破胶剂安全环保，对环境无污染，对人体无伤害，便于运输的特性更符合油田 HSE 标准的要求。

② GLZ－1（Dr. Nzyme®）酶破胶机理。

GLZ－1（DR. Nzyme®）的破胶过程称为水解，使瓜尔胶聚合物变为寡糖，二糖或还原单糖。该酶通过环境温度、pH 值变化来控制水解反应，在特定的条件下，该酶能加速水解，例如，在 pH 值为 5、温度 65℃时，瓜尔胶的水解需要一天的时间，如果应用少量的酶催化，相同的水解程度只需要几分钟。根据大量文献报道，甘露聚糖酶的蛋白质晶体结构解析证明，其作用原理是催化中心均分别含有一对谷氨酸或谷氨酸－天门冬氨酸进行有机酸催化水解，借助底物与酶或中心周边疏

水基团亲脂和亲水基团的氢键网络的分子间范德华引力相互作用，使水解反应活化能大幅度降低，促使水解反应快速发生。该酶破胶剂（GLZ－1（Dr. Nzyme®））与半乳甘露聚糖形成了远远低于糖苷键活化能的过渡态复合物，从而降低水解的活化能，加速－1,4－糖苷键的水解，键断裂速度大大提高，作为多糖聚合物糖苷键特异性水解酶，遵循的是“一把钥匙，一把锁”原理，高选择性分解多糖聚合物结构中特定的糖苷键，可将聚合物大分子降解为单糖和二糖，从而达到降黏的作用。酶催化步骤共分三步：第一步，半乳甘露聚糖酶的催化中心底部一个谷氨酸羧基在碱性条件下脱质子，羧基阴离子负电荷对－1,4－糖苷键进行取代酰氧基化，断裂－1,4－糖苷键上的氧从催化中心对位的谷氨酸或天冬氨酸上攫取一个质子，成为还糖羟基，释放单糖或聚糖片段；第二步，催化中心的水分子上的氧原子弧对电子进攻连接在催化中心上的水解片段上的酰氧基，促使催化中心底部谷氨酸羧基恢复原状，对位的谷氨酸或天冬氨酸羧基阴离子同时从取代试剂水分子上协同攫取一个质子，恢复原状后便完成了瓜尔胶主链水解的一个催化周期。第三步，专属性半乳甘露聚糖酶的半乳糖苷键水解催化中心重复上述两步，完成水解切除侧链，彻底释放出单糖。机理示意图参见图5－15。

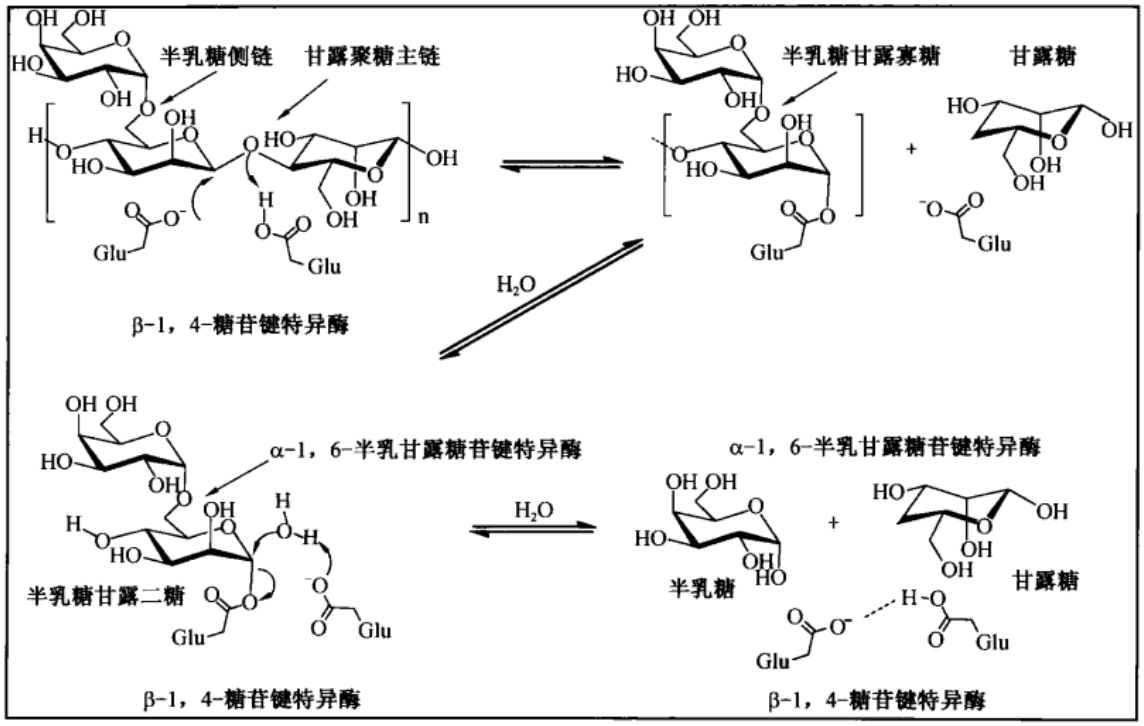


图5－15　GLZ－1（Dr. Nzyme®）酶破胶剂破胶机理

A. GLZ－1(Dr. Nzyme®)酶催化反应动力学研究。

GLZ－1(Dr. Nzyme®)作为一种酶,它具有酶催化反应的特性。它的催化作用可看作是反应物(底物)与酶形成了中间化合物,也可以看成是在酶的表面上吸附了底物,而后再进行反应。实验证明酶催化作用的速率与酶、底物、温度、pH 值以及其他干扰物有关。当底物浓度很大时,反应速率与底物浓度无关,只与酶总浓度成正比;而当底物浓度很小时,反应速率与底物浓度成线性关系,且与酶的总浓度成正比。米恰利－门顿等研究了酶催化反应动力学,提出了酶催化反应历程(机理)。酶(E)与底物(S)先形成中间化合物(ES),然后中间化合物(ES)再进行进一步分解为产物,并释放出酶(E),继续参与催化反应。

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

反应速率公式可以用米氏公式表示:

$$\text{反应速率 } r = k_2[ES] = \frac{k_2[E_0][S]}{K_m + [S]}$$

其中,$K_m = \dfrac{k_{-1} + k_2}{k_1}$称为米氏常数。如以 r 为纵坐标,以$[S]$为横坐标,按上式作图,则得图 5－16。

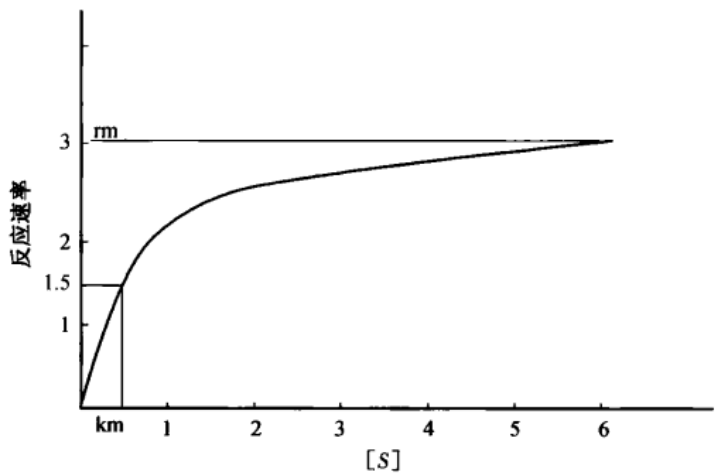


图 5－16　典型的酶催化反应速率曲线,图中$[S]$代表底物的浓度

当$[S]$很大时,$K_m \ll [S]$,$r = k_2[E_0]$,即反应速率与酶得总浓度成正比而与$[S]$的浓度无关。

当$[S]$很小时，$K_m + [S] \approx K_m$，$r = \frac{k_2}{K_m}[E_0][S]$，反应速率与底物$[S]$成线性关系，且与酶总浓度$[E_0]$成正比。

B. 温度对反应速率的影响。

速率常数 k 与温度 T 的关系的经验方程式称为阿仑尼乌斯方程，其方程式为：

$$k = Ae - E_a/(RT)$$

式中 k 是速率常数；E_a 为活化能；R 是气体常数；T 是绝对温度；A 为频率因子，是反应特有的常数。阿仑尼乌斯方程式把速率常数 k、活化能 E_a 和温度 T 三者联系起来，由此关系式可以说明：

a. 对某一反应，E_a 基本不变，温度升高，$e - E_a/(RT)$ 增大，则 k 值也增大，反应速率加快，这说明了温度对反应速率的影响。

b. 温度一定时，活化能 E_a 越小，则 $e - E_a/(RT)$ 越大，k 值愈大，反应速率愈快，反之，E_a 愈大，反应速率愈慢，说明了活化能与反应速率之间的关系。

③ GLZ－1(Dr. Nzyme®)酶破胶剂破胶活性及其影响因素。

压裂液中稠化剂是压裂液残渣的主要来源，稠化剂由瓜尔胶改性为羟丙基瓜尔胶，利用 GLZ－1(Dr. Nzyme®)酶破胶后返排液中水不溶物含量得到较大幅度的降低，水不溶物含量由 15% ~18% 降低到 5% ~9%。针对 40 ~80℃低渗储层，能够增加破胶程度，降低残渣对储层的伤害。

A. GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶剂活性。

酶活性可以通过其对底物硝基苯酚－β－D－乳糖苷的水解作用来表征。酶可以使硝基苯酚水解，释放出对硝基苯酚，对硝基苯酚的浓度可以通过在 405nm 下的吸光度来确定。对硝基苯酚释放量与其在 405nm 下的吸光度的增加量成线性关系。根据对硝基苯酚标准曲线可以将吸光度的增加转换成产生对硝基苯酚的数量。

一个活性单位定义：在 80℃、pH 值为 7.0 条件下，1min 内从 2mmol/L 对硝基苯酚 β－D－乳糖苷上解离下 0.42μmol 对硝基苯酚所需要的酶量。

a. 仪器和试剂。

仪器：电子天平(精度 0.0001g/量程 100g)，721 型分光光度计，HH－Z6 恒温水浴锅，微量移液器。

试剂：对硝基苯酚－β－D－乳糖苷，氯化钾，氧化钠，磷酸二氢钠，磷酸氢二

钠,对硝基苯酚,以上试剂均为分析纯。

GLZ－1(Dr. Nzyme®)生物酶。其他:比色皿,5mL 离心管,枪头,刻度吸管,洗耳球。

b. 试剂的配制。

50mM 磷酸盐缓冲液(pH 值 7.0):称取 1.56g 磷酸二氢钠(相对分子质量 155.99)溶于 100mL 去离子水中,用磁力搅拌器搅拌均匀,配制成 0.1mol/L 磷酸二氢钠溶液。称取 2.68g 磷酸氢二钠(相对分子质量 268.07)溶于 100mL 去离子水中,用磁力搅拌器搅拌均匀,配制成 0.1mol/L 磷酸氢二钠溶液。混合 30.5mL 磷酸氢二钠溶液和 19.5mL 磷酸氢二钠溶液。用 pH 计测量 pH 值,调节 pH 值至 7.0,然后用去离子水稀释至 100mL。

2mmol/L 对硝基苯酚－β－D－乳糖苷缓冲液溶液:称取 18.6mg 对硝基苯酚－β－D－乳糖苷溶于 20mL 的 50mmol/L 磷酸盐缓冲液(pH 值 7.0)中。

不同盐浓度的底物/缓冲液溶液:在底物/缓冲液溶液中溶解 KCl,使其浓度分别为 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%。

酶样品准备:用蒸馏水稀释 1mL 酶液至 50mL 使其终浓度约为 1U/mL。

c. 检测方法。

绘制对硝基苯酚标准曲线:

按照表 5－5 用磷酸盐溶液(pH 值 7.0)将 10mM 对硝基苯酚标准溶液稀释成对硝基苯酚标准样品。

表 5－5　硝基苯酚标准样品

10mmol/L 对硝基苯酚标准液,mL	50mmol/L 磷酸盐缓冲液,mL	对硝基苯酚标准,μmol/mL
0.200	0.800	2.00
0.150	0.850	1.50
0.100	0.900	1.00
0.050	0.950	0.50
0.025	0.975	0.25
0	1.000	0

设置分光光度计:接通电源,预热 30min,调节分光光度计分析波长为 405nm。在 3mL 0.25M 的 NaOH 溶液中加入 600μL12mmol/L 对硝基苯酚－β－D－乳糖苷缓冲液溶液,作为空白调零。

在 5mL 离心管中加入 3mL 0.25mol/L 的 NaOH 溶液、570μL12mmol/L 对硝基

苯酚 - β - D - 乳糖苷缓冲液溶液。

加入30μL稀释后的对硝基苯酚标准溶液,混合均匀,测定吸光度。(吸光度如果大于0.8应将样品稀释后再进行测量)

重复三次,记录平均吸光度值。

按照如上步骤依次测定不同浓度对硝基苯酚标准溶液吸光度。

绘制对硝基苯酚标准曲线并根据趋势线获得斜率。

酶样品吸光度的测定:

设置分光光度计:接通电源,预热30min,调节分光光度计分析波长为405nm,在3mL0.25mol/L NaOH溶液中加入600μl2mmol/L对硝基苯酚 - β - D - 乳糖苷缓冲液溶液,作为空白调零。

反应速度的测定:

在5mL离心管中加入570μL12mmol/L对硝基苯酚 - β - D - 乳糖苷缓冲液溶液,置于80℃水浴中。

1min后向该溶液中加入30μLGLZ - 1(Dr. Nzyme®),同时开始计时。

2min后,向离心管中加入3mL0.25M的NaOH溶液终止反应,将离心管取出置于冷水中。

将反应后的溶液倒入比色皿中测定405nm处的吸光度。(吸光度如果大于0.8应将样品稀释后再进行测量)

重复反应三次,记录平均吸光度。

酶样品活性计算:

$$\text{活性(单位/mL)} = \frac{\text{稀释倍数} \times \text{样品平均吸光度}}{\text{对硝基苯酚标准曲线斜率} \times 2 \times 0.42}$$

标准曲线的斜率为0.312,截距为0.0125,相关系数 $R^2 = 0.9916$,根据该标准曲线及酶活性计算公式即可获得不同条件下的酶活性。

B. 环境条件对酶破胶活性的影响。

a. 酶生化性质评价——盐度对酶破胶剂活性的影响。

表5-6列出了不同盐(KCl)浓度对酶活性的影响。

表5-6 酶活性随盐度的变化

盐度(KCl)浓度,%	2	3	4	5	6	7	8	9	10
酶活性,U/mL	154.9	161.6	161.0	160.6	160.0	160.0	155.6	153.9	158.4

假设酶在盐度为0时活性为100%，计算不同盐度时的相对酶活性。结果表明(图5－18)，不同盐度(2%～10%)条件下，相对酶活性变化不大，都在95%以上，因此认为盐度对GLZ－1(Dr. Nzyme®)酶活性没有影响。

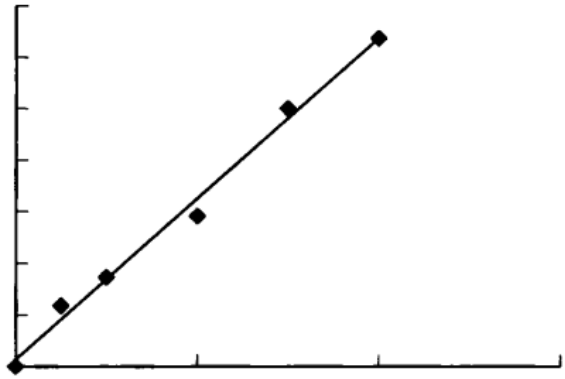


图5－17　对硝基苯酚标准曲线

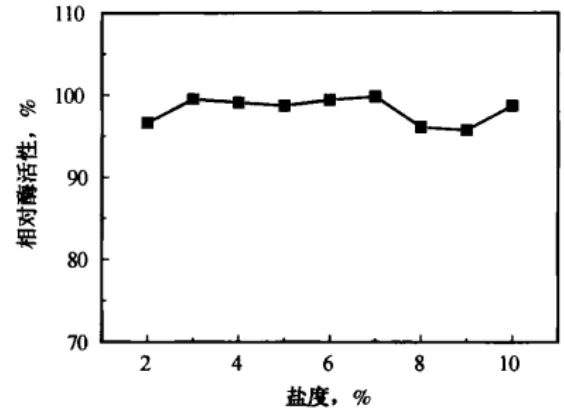


图5－18　相对酶活性随盐度的变化曲线

b. 酶生化性质评价——温度、pH值对酶破胶剂活性的影响。

酶破胶剂的活性是其破胶性能的重要保证，压裂液的pH值和使用温度是影响酶破胶剂活性的两个重要因素，同等条件下，活性越高，破胶速度越快，利用此关系可以评价酶破胶剂在不同pH值和温度下的活性。设定破胶时间(破胶液黏度为5mPa·s时的时间)最快时，破胶剂活性最大(活性为100%)，由公式：酶活性＝破胶时间(最短)/破胶时间×100%可以计算出不同条件下的相对酶活性。

测定酶破胶剂活性的步骤如下：将相同量的酶破胶剂GLZ－1(Dr. Nzyme®)分别加入100mL不同pH值瓜尔胶基液中，按交联比加入硼砂交联剂交联成冻胶，置于密闭容器内放入恒温水浴中，记录完全破胶(破胶液黏度5mPa·s)时间，可得到酶破胶剂活性实验数据。依据此方法可以测定不同温度下酶破胶剂GLZ－1(Dr. Nzyme®)的活性。

实验结果表明，酶破胶剂活性主要受到压裂液pH值和温度影响。从图5－19可以看出，不同pH值条件下，压裂液破胶速度随pH值变化而变化，pH值＝7时酶破胶剂活性最高，当pH值＝10时，活性仍能保持在60%以上；温度对酶破胶剂活性的影响如图5－20所示，结果表明在40～90℃温度范围内，酶破胶剂均具有较高的酶活性，随着温度的增加，酶活性不断增加，80℃时活性达到最高100%。由此可见，该酶GLZ－1(Dr. Nzyme®)的应用范围比较广泛，在pH值6～10、温度40～90℃范围内均具有较高的酶活性，与其他酶破胶剂的对比见表5－7。

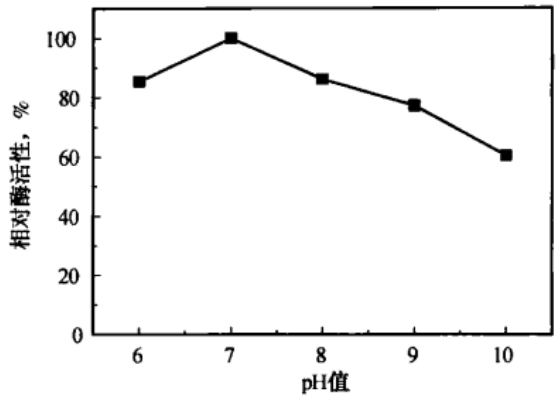


图 5－19　不同 pH 值下 GLZ－1（Dr. NZYME®）破胶剂活性

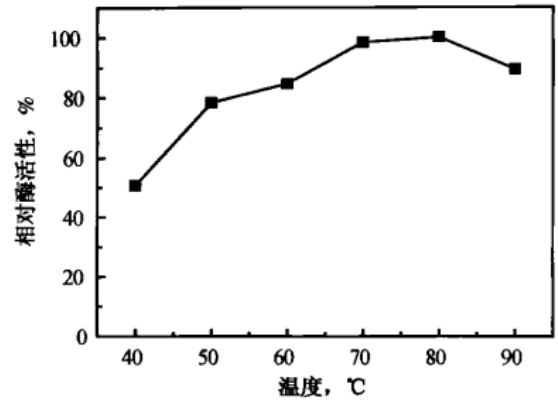


图 5－20　不同温度下 GLZ－1（Dr. Nzyme®）破胶剂活性

表 5－7　三种酶破胶剂应用范围对比

种　类	应用范围		保持活性 %
	pH 值	温度	
常规酶	3～7.5	38～65℃	>50
Guppta 纤维素酶	6.0～10.0	27～50℃	>50
GLZ－1（Dr. Nzyme®）酶	6.0～10	40～90℃	>50

c. 酶生化性质评价——与添加剂配伍性。

由于酶破胶剂 GLZ－1（Dr. Nzyme®）对环境物质比较敏感，有些物质对其活性有影响，甚至使其失活。为了保证压裂施工的效果，常常在增稠剂中加入其他添加剂，如助排剂、防膨剂、杀菌剂等常规添加剂，尤其是杀菌剂和一些阳离子表面活性剂有杀死细菌的效果，也可能对酶破胶剂性能产生影响，评价这些添加剂与 GLZ－1（Dr. Nzyme®）的配伍性结果如下：

从表 5－8 和图 5－21 中的配伍性实验数据可知，GLZ－1（Dr. Nzyme®）对含有添加剂的压裂液仍有很好的破胶效果。与空白实验相比，破胶后黏度变化差别不大，说明该酶与压裂液的各种添加剂配伍性良好。

表 5－8　酶破胶剂与添加剂的配伍性实验

压裂液类型	交联剂	破胶时间 2h，破胶液黏度，mPa·s	
		有添加剂	无添加剂
0.3% 瓜尔胶	有机硼	3.89	3.80
0.4% 瓜尔胶	硼砂	4.14	4.09

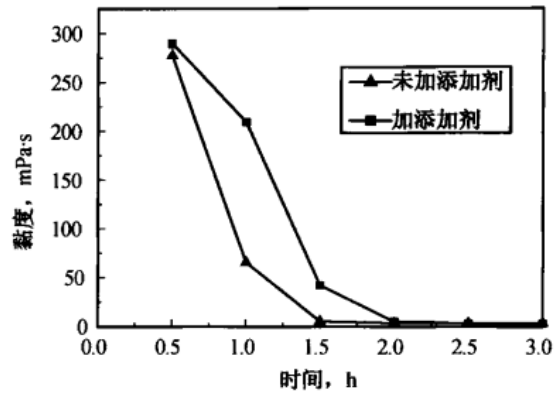


图 5－21　GLZ－1 与添加剂的配伍性

C. GLZ－1(Dr. Nzyme®)酶破胶剂的破胶性能评价。

压裂液破胶速度及完全破胶时间，是评价破胶剂破胶能力的主要性能指标，能为压裂施工设计提供重要的参考依据，对压裂施工的最终效果起到关键作用。破胶剂类型、交联剂及其浓度、温度、pH 值是影响压裂液破胶的主要因素，针对目前普遍使用的硼砂和有机硼压裂液体系进行破胶性能评价。

a. GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶剂与过硫酸铵破胶性能对比。

选用常用氧化性破胶剂过硫酸铵与 GLZ－1(Dr. Nzyme®)进行破胶性能对比。参考 SY/T 5107—1995《水基压裂液性能评价方法》中实验方法进行评价。GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶剂与过硫酸铵破胶对比实验表明(表 5－9、表 5－10)，GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶剂用量小，比过硫酸铵(APS)小一个数量级，是一种高效压裂液破胶剂。

表 5－9　高效 GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶剂与 APS 破胶液黏度测试数据(50℃)

压裂液类型	破胶剂	黏度，mPa·s			
		30min	45min	60min	75min
0.3%瓜尔胶（有机硼）	GLZ－1(Dr. Nzyme®)(0.01‰)	18.45	11.69	8.31	4.74
	APS(0.05%)	—	24.12	15.24	9.78
0.4%瓜尔胶（硼砂）	GLZ－1(Dr. Nzyme®)(0.01‰)	19.95	13.34	10.36	8.12
	APS(0.03%)	16.20	10.45	7.65	6.47

表 5－10　高效 GLZ－1(DR. Nzyme®)破胶剂与 APS 破胶液黏度测试数据(60℃)

压裂液类型	破胶剂	黏度，mPa·s			
		30min	45min	60min	75min
0.3%瓜尔胶（有机硼）	GLZ－1(Dr. Nzyme®)(0.005‰)	—	11.87	7.13	4.69
	APS(0.03%)	—	10.34	8.94	6.25
0.4%瓜尔胶（硼砂）	GLZ－1(Dr. Nzyme®)(0.005‰)	15.63	14.85	12.95	8.13
	APS(0.01%)	—	—	12.10	8.36

b. GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶剂破胶程度。

破胶剂破胶程度是评价破胶剂的重要指标之一,一般通过破胶液残渣含量来表征,另外,通过测量破胶液相对分子质量以及含糖量来评价破胶程度。破胶程度越大,破胶越彻底,越容易返排,对地层伤害越小。

压裂液残渣是植物胶水不溶物、破胶水化程度及压裂液中其他添加剂杂质共同作用的结果。残渣会随着液相一起被压入储层中,堵塞裂缝和孔隙,从而缩小甚至堵死流体的通道,造成渗透率下降。残渣含量越低,粒径越小,压裂液对地层伤害越小。主要是通过测量破胶液残渣含量及含糖量评价 GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶剂对西峰油田长 8 储层压裂液的破胶程度。

● 破胶液残渣含量的测定。

首先在同一破胶时间下,不同温度条件,分别添加 GLZ－1(Dr. Nzyme®)和 APS,使压裂液完全破胶后进行破胶液残渣含量测定;在同一温度下,不同破胶时间,分别添加 GLZ－1(Dr. Nzyme®)和 APS,进行压裂液破胶液残渣含量测定。

不同温度下残渣含量:

实验方法:《水基压裂液性能评价方法》SY/T 5107—2005 评价方法。

实验步骤:

配制 0.3%、0.4%瓜尔胶基液,放置 4h 至充分膨胀;将 GLZ－1(Dr. Nzyme®)加入 100ml 瓜尔胶基液中,按交联比加入交联剂配制冻胶压裂液;将配制好的压裂液放入恒温水浴中直至完全破胶后取出,将其全部移入离心管中,放入离心机中,在 3000r/min 的转速下离心 30min,取出上层清液,测破胶液黏度;用蒸馏水洗涤残渣,然后将其倒入离心管中离心 20min,倒去上层清夜,将残渣在 105℃下恒温干燥箱中烘干至恒重。

在满足压裂施工对压裂液破胶要求前提下,通过与常规破胶剂过硫酸铵破胶液残渣含量对比发现(表 5－11),不同温度条件下破胶剂 GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶液较过硫酸铵破胶液残渣含量低,降低了压裂液残渣对储层伤害。

表 5－11 不同温度下残渣含量测试结果

压裂液类型	破胶剂类型	残渣含量,mg/L,破胶时间 12h		
		50℃	55℃	60℃
0.4%瓜尔胶(硼砂)	APS	314	298	285
	GLZ－1(Dr. Nzyme®)	210	208	196
0.3%瓜尔胶(有机硼)	APS	223	231	212
	GLZ－1(Dr. Nzyme®)	156	141	134

不同破胶时间破胶液残渣含量测定结果表明(见表 5 - 12),由于 GLZ - 1(Dr. Nzyme®)破胶剂是一种生物酶,具有独特性能,在其引发与多糖聚合物反应中不改变自身结构,可以持续参与多糖聚合物降解反应,因此,随着破胶时间延长,可使更多大分子瓜尔胶聚合物降解为单糖,从而降低破胶液残渣含量,有利于减小有残渣引起储层造成伤害。而氧化性化学破胶剂就没有这种特性。从表中可以看出,GLZ - 1(Dr. Nzyme®)破胶剂随着破胶时间延长,破胶液残渣含量逐渐降低;而以氧化性化学药剂 APS 作为破胶剂,破胶液残渣含量基本变化不大。该结果进一步表明 GLZ - 1(Dr. Nzyme®)破胶剂能够更好的降低压裂液残渣对储层的伤害。

表 5 - 12　不同破胶时间破胶液残渣含量测试结果

压裂液类型	破胶剂类型	残渣含量,mg/L,反应温度 60℃		
		4h	24h	48h
0.4% 瓜尔胶(硼砂)	APS	290	288	292
	GLZ - 1(Dr. Nzyme®)	206	164	135
0.3% 瓜尔胶(有机硼)	APS	232	231	228
	GLZ - 1(Dr. Nzyme®)	166	132	121

从图 5 - 22 可以看出,在 50℃ 条件下 GLZ - 1(Dr. Nzyme®)作破胶剂破胶 4h,破胶液更清亮透明,说明该破胶剂破胶更彻底,破胶液残渣含量更低。

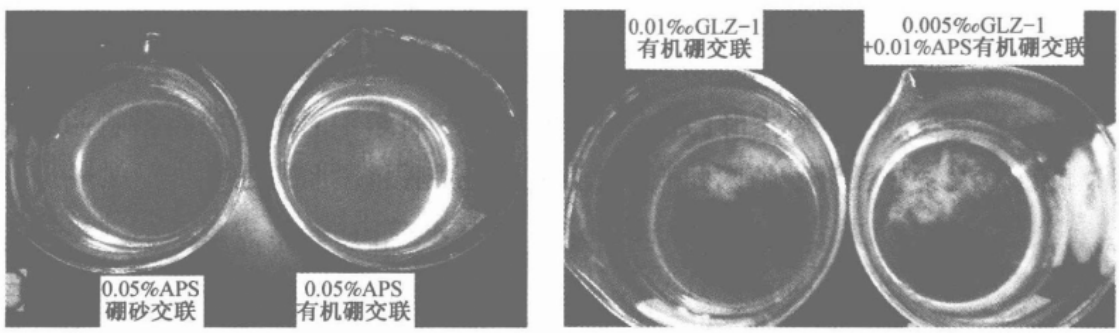


图 5 - 22　GLZ - 1(Dr. Nzyme®)与 APS 破胶效果比较

不同的破胶体系分别在 30℃ 条件下破胶 2h,其破胶液黏度及粒径大小分布见表 5 - 13 和图 5 - 23 ~ 图 5 - 26。

表 5－13　破胶液黏度及粒径分析

序号	配方体系	破胶液黏度 mPa·s	平均粒径 Mz,μm	残渣含量 mg/L	备注
1	基液 +0.10% APS +0.3% 硼砂	8.09	4.89	246	4～6μm 占 55.21%
2	基液 +0.19% APS +0.3% 硼砂	6.81	3.98	—	3～5μm 占 66.13%
3	基液 +0.10% APS +5mg/L GLZ－1 (Dr. Nzyme®)酶 +0.3% 硼砂	2.87	2.33	—	<2μm 占 78.63%
4	基液 +30mg/L GLZ－1 (Dr. Nzyme®)酶 +0.3% 硼砂	1.56	1.87	122	<1μm 占 94.27%

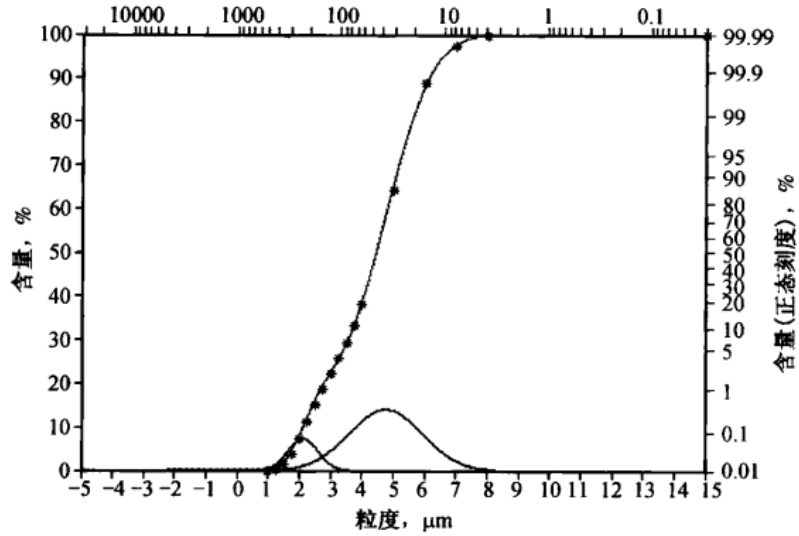


图 5－23　配方 1 粒度母体分解图

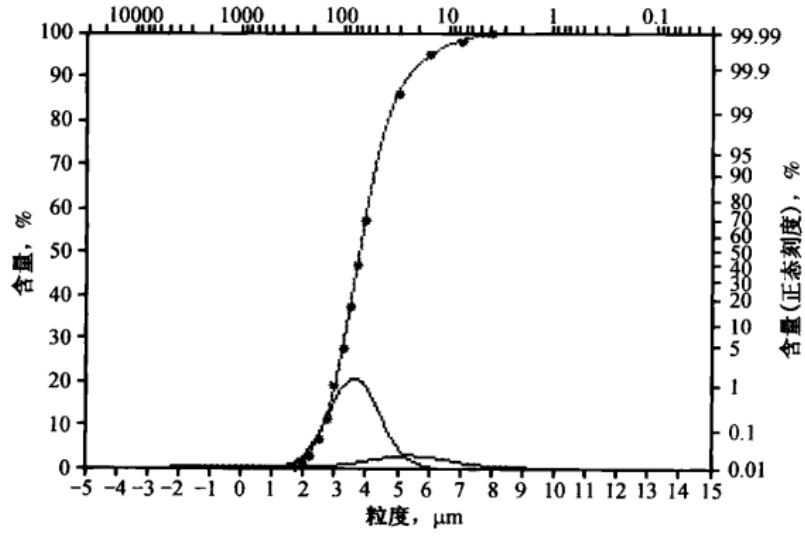


图 5－24　配方 2 粒度母体分解图

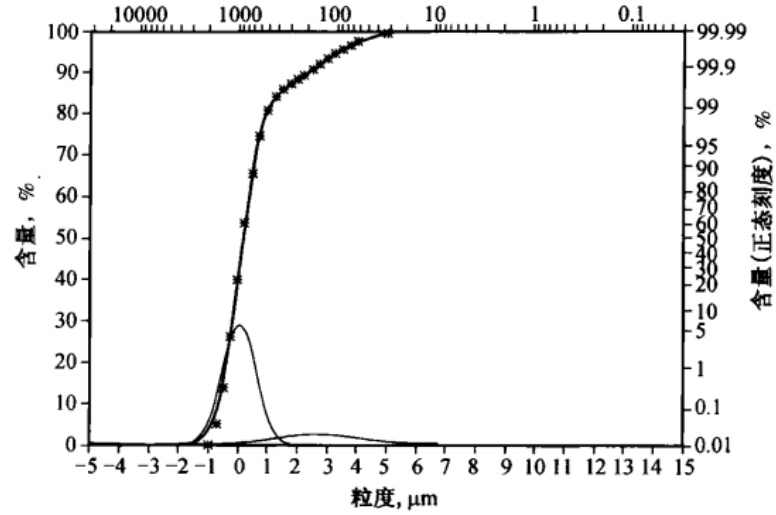


图 5－25　配方 3 粒度母体分解图

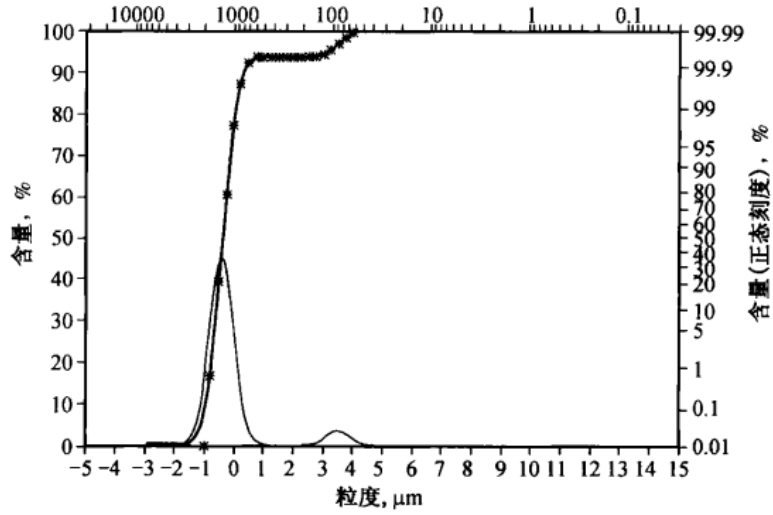


图 5－26　配方 4 粒度母体分解图

结果表明，同等条件下酶破胶剂 GLZ－1（Dr. Nzyme®）破胶液的残渣量明显低于 APS 破胶液的残渣，残渣粒径也明显变小，细小的残渣有可能被返排液体携带出储层，减小了孔隙在割理及裂缝中滞留的固相颗粒，减少对储层的伤害。

- 破胶液总糖含量测定。

储层对压裂液有相当强的过滤作用，压裂液破胶越不彻底，破胶液残留大分子多糖类聚合物就越多，这些未降解的大分子聚合物会胶结在孔隙内壁，堵塞油气通道，对储层造成伤害。相反，破胶越彻底，胶结在孔隙内壁大分子聚合物越

少，更多的单糖就会随破胶液返出，对储层伤害越小。根据 GLZ－1（Dr. Nzyme®）反应特性，随着瓜尔胶的主链和侧链的不断水解，还原糖的浓度也将随着反应时间延长而提高。因此，可以通过滤过岩心的滤液的含糖量来表征破胶剂的破胶程度。

在 10K 超滤离心管中分别注入以 GLZ－1（Dr. Nzyme®）和 APS 作破胶剂的破胶液，离心后收集滤液测定含糖量。滤液含糖量测定采用蒽酮显色法。糖类化合物在非氧化条件下受各种强无机酸作用可发生脱水反应，分解成单糖组合，单糖组合受浓硫酸作用时转变成糠醛或羧甲基糠醛。这些杂环醛类化合物与蒽酮反应生成各种有色的缩合产物。缩合产物溶液的色度与原试样含糖量成正比。用紫外/可见光分光光度计在波长 625nm 处测定反应产物溶液的透光率，根据透光率－糖浓度标准曲线便可计算出破胶液的含糖量。

仪器：高速离心机、超滤离心管、分光光度计、电炉、20mL 刻度试管、刻度吸管、记号笔、吸水纸适量。

试剂：蒽酮试剂，破胶液，95% 浓硫酸。

标准溶液配制：称取 1g 甘露糖和 1g 半乳糖分析纯，分别用少量蒸馏水溶解。移入 2 个 100mL 容量瓶中，用蒸馏水定容。从甘露糖溶液中移取 0.63mL，从半乳糖溶液中移取 0.37mL，置于 100mL 容量瓶中，用蒸馏水定容（见表 5－14）。

表 5－14　标准曲线的制作

试管号	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
标准糖溶液体积，mL	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8
蒸馏水体积，mL	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.4	0.2
蒽酮试剂，mL	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
糖浓度，mg/L	0	10.0	20.0	30.0	40.0	60.0	80.0

糖含量标准曲线绘制：

将分析纯的甘露糖和半乳糖按 1∶1.7 比例准确称取共 1.000g，加入少量水移入 100mL 的容量瓶中，加入 0.5mL 的浓硫酸，用蒸馏水定容至刻度。分别准确吸取 1mL 加入 100mL 容量瓶中用水定容。取 25mL 刻度的试管 11 只，从 0～10 编号，按表 5－15 加入标准溶液和水。

表 5－15　加入试管中标准糖溶液和水量

试管号	0	12.00	34.00	56.00	78.00	910.00
标准溶液,mL	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
水,mL	2.0	1.80	1.60	1.40	1.20	1.00
糖量,μg	0	0.053	0.08	0.11	0.13	0.027

注:蒽酮乙酸乙酯制备:取分析纯蒽酮 1g,溶于 50mL 乙酸乙酯中,用棕色瓶保存。

然后按顺序向试管内加入 0.5mL 蒽酮乙酸乙酯试剂和 5mL 浓硫酸,充分振荡,立即将试管放入沸水浴中,逐管均准确保温 1min,取出后自然冷却至室温,以空白作参比,在 625nm 波长测透光率,以透光率为纵坐标,以糖量为横坐标,绘制标准曲线,并求出标准线性方程(见图 5－27)。

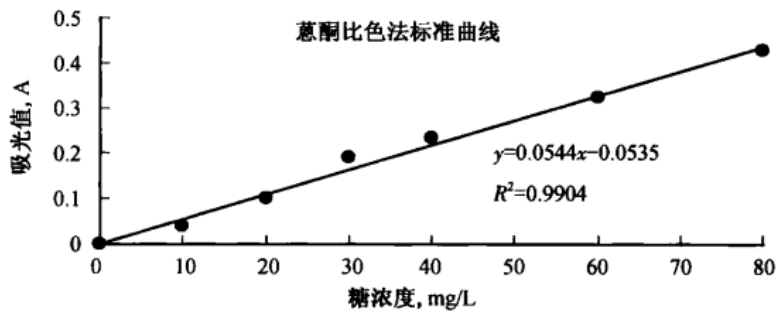


图 5－27　总糖含量标准曲线

获得标准曲线的斜率为 0.0544,截距为 －0.0535,R^2 = 0.9904。以下实验结果中均为根据该标准曲线的斜率和截距,及酶活计算公式获得酶活性。

破胶液总糖含量测定:

配方 A:基液:0.4% 瓜尔胶;交联液:0.4% 硼砂;交比:100∶10。

配方 B:基液:0.3% 瓜尔胶;交联剂:50% JL－2;交比:100∶0.7。

破胶剂:0.01‰GLZ－1;0.04% APS。

注:所用瓜尔胶应在 105℃下恒重。

准确量取 50mL 基液 A 和 B 移入 50mL 具塞三角烧瓶中,按配方 A 和 B 分别配制冻胶压裂液的烧瓶放入 60℃的水浴锅中破胶 4h、12h 和 24h,待冷却至室温后,用 10K 超滤离心管离心过滤,并收集滤液,准确量取 2～3mL 滤液与 100mL 的容量瓶中,用蒸馏水定容,吸取 0.5mL 样品于试管中(重复三次),加蒸馏水

1.5mL,同制作标准曲线步骤,按顺序分别加入蒽酮乙酸乙酯,浓硫酸,显色测定透光率。由标准曲线性方程求出糖的量。

实验结果:

$$\text{糖含量} = \frac{\text{吸光值} - \text{标准曲线截距}}{\text{标准曲线斜率}} \times 10$$

实验结果表明(图 5-28 和图 5-29),破胶时间、破胶温度相同条件下,GLZ-1(Dr. Nzyme®)做破胶剂时,破胶液的总含糖量高,破胶液中被降解的物质更多,说明 GLZ-1 更能有效降低破胶液相对分子质量;延长破胶时间,破胶液总糖含量增加幅度更大。这是由于 GLZ-1(Dr. Nzyme®)具有酶催化作用,在降解瓜尔胶大分子时,酶分子可以反复与主链和支链糖苷键反应,破胶时间越长,反应的瓜尔胶大分子越多,通过岩心后降解的不可还原的单糖就越多,破胶液总糖含量就越高。因此,GLZ-1(Dr. Nzyme)作破胶剂更有利于降低黏滞阻力和大分子物质堵塞对储层的伤害,提高支撑裂缝与井筒和储层连通性。

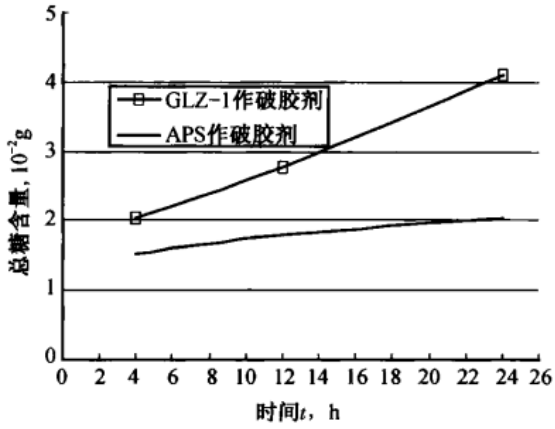


图 5-28　0.4% HPG 硼砂交联压裂液破胶液总糖含量

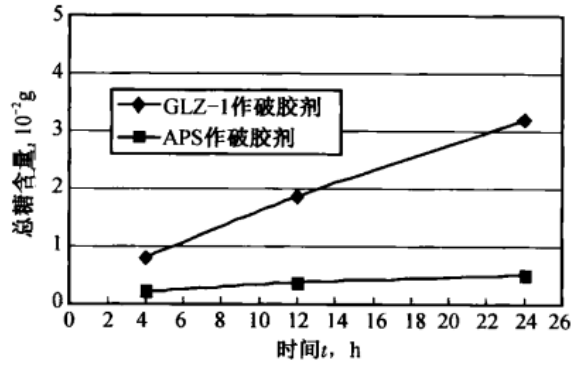


图 5-29　0.3% HPG 有机硼交联压裂液破胶液总糖含量

- 破胶液表面张力测定。

压裂液破胶后,破胶液表面张力越小,液体与岩石的接触角越大,可有效降低压裂液在返排时遇到的毛管阻力,有利于液体及时快速返排。利用 K_{12} 型全自动张力仪(德国 Krüss 公司)对破胶液表界面张力进行测试,结果见表 5-16。

表 5 -16　破胶液表面张力和界面张力测试结果

压裂液	张力,mN/m					
	GLZ -1(Dr. Nzyme®)		APS		GLZ -1(Dr. Nzyme®) + APS	
	表面张力 mN/m	界面张力 mN/m	表面张力 mN/m	界面张力 mN/m	表面张力 mN/m	界面张力 mN/m
0.3% HPG 有机硼	30.32	0.34	30.93	0.76	30.36	0.39
0.4% HPG 硼砂	32.25	0.40	33.82	0.82	32.64	0.78

从表 5 -14 可以看出,GLZ -1(Dr. Nzyme®)作破胶剂,破胶液表界面张力更小,有利于压裂液及时快速返排。

5.5　低浓度压裂液体系性能评价

本研究针对西峰油田长 8 储层的低浓度压裂液体系性能进行了评价,结果如下。

5.5.1　压裂液耐温抗剪切性能评价

将 0.30% 的低浓度瓜尔胶有机硼交联压裂液在 70℃、170s^{-1}条件下剪切 60min,测试压裂液的表观黏度变化,并与常规 0.45% 瓜尔胶硼砂交联压裂液的流变曲线进行比较,见图 5 -30、图 5 -31。

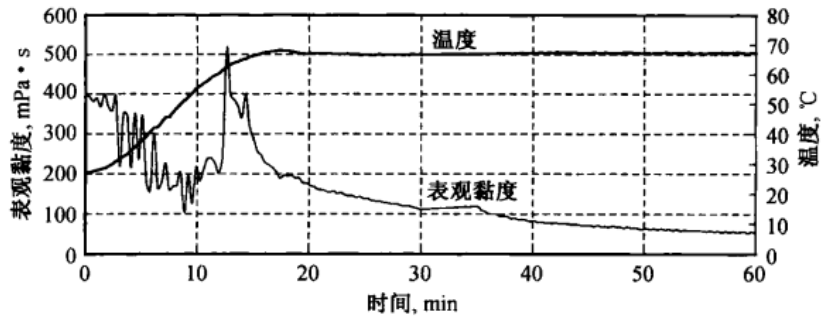


图 5 -30　0.45% HPG 无机硼交联耐温抗剪切曲线

从两种流变曲线可以看出,0.30% 低浓度瓜尔胶有机硼交联压裂液的耐温抗剪切性能好,连续剪切 60min 后表观黏度仍达 250mPa·s;而常规 0.45% 瓜尔胶硼砂交联压裂液,连续剪切 60min 后表观黏度只有 60mPa·s,表明低浓度瓜尔胶压裂液体系抗剪切性能相对较好。

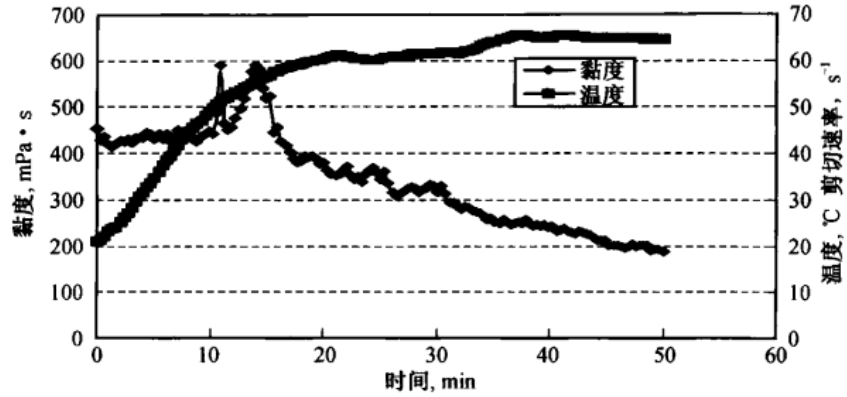


图 5－31　0.30% HPG 有机硼交联压裂液耐温抗剪切曲线

对同时加入两种破胶剂的低浓度压裂液的耐温抗剪切性能进行了评价。在 $170s^{-1}$、60℃条件下测定了压裂液黏度随剪切时间的变化关系。从图 5－32 可以看出，用 GLZ－1（Dr. Nzyme®）破胶剂压裂液前 20min 的黏度在 80mPa·s 以上，比单用 APS 要高；20min 后压裂液黏度很快降到 10mPa·s 以下，直至完全破胶。而用 APS 的压裂液黏度剪切初期就很快降低，但降到 10mPa·s 以下需要的时间比用 GLZ－1（Dr. Nzyme®）要长，这很容易产生提前降黏或破胶不彻底的问题。根据 APS 破胶机理，首先 APS 水解产生 H^+，降低了碱性压裂液的 pH 值，然后才是分解产生的游离氧降解瓜尔胶，实现破胶。由于 APS 水解产生的 H^+ 使压裂液黏度降低，因此为了满足彻底破胶目的，必须提高 APS 用量，这样就会容易发生加砂初期降黏现象，不利于携砂；如果降低 APS 用量就会容易产生破胶不彻底的问题。而 GLZ－1（Dr. Nzyme®）破胶剂不存在水解生成 H^+ 现象，不会产生 APS 溶解提前降黏现象。

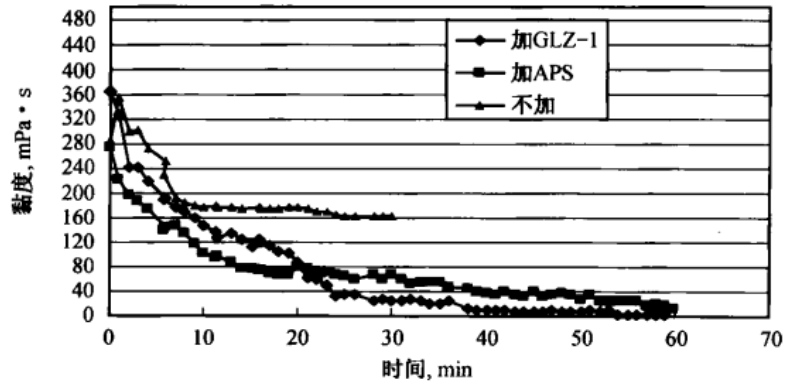


图 5－32　加入破胶剂压裂液耐温抗剪切性

针对西峰油田长8储层进行了低浓度有机硼交联压裂液的研究，配制两种浓度压裂液，羟丙基瓜尔胶浓度分别为0.25%和0.30%，用交联促进剂配制成不同pH值基液，基液与有机硼的交联比为100∶0.6，温度70℃，静态测试30min、60min、90min时的表观黏度。实验结果表明（表5－17和表5－18），压裂液在90min表观黏度大于150mPa·s以上时，0.25% HPG的低浓度瓜尔胶压裂液，pH值为9.0～9.5；0.30% HPG的低浓度瓜尔胶压裂液，pH值为8.5～9.0。

表5－17　0.25%瓜尔胶在不同pH值压裂液的静态抗温黏度测试

编号	pH值	黏度，mPa·s		
		30min	60min	90min
1	9.20	174.00	180.00	178.00
2	8.70	45.00	45.00	45.00
3	7.50	6.00	3.48	—

表5－18　0.30%瓜尔胶在不同pH值压裂液的静态抗温黏度测试

编号	pH值	黏度，mPa·s		
		30min	60min	90min
1	9.2	450	300	180
2	8.7	180	150	150
3	7.5	180	150	60

5.5.2　低浓度瓜尔胶压裂液体系静态滤失性能

根据SY/T 5107—2005《水基压裂液性能评价方法》，70℃、3.5MPa下测试0.4%瓜尔胶硼砂交联冻胶和0.3%低浓度瓜尔胶有机硼交联冻胶的静态滤失。以滤失量为纵坐标，以时间平方根为横坐标，在直角坐标上作图（见图5－33），滤失量与时间平方根关系在直角坐标图上为一条不过原点的直线。该直线时间为零时的截距为静态初滤失量，直线与受滤饼控制滤失速度有关。

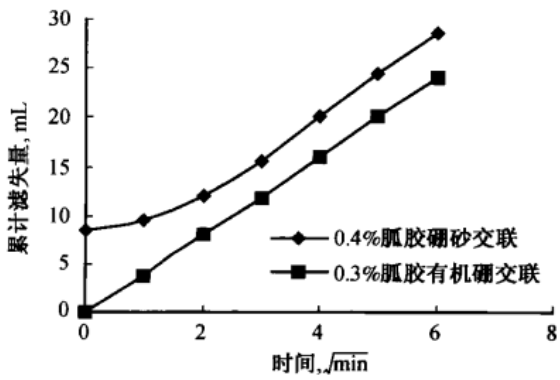


图5－33　0.4%瓜尔胶硼砂交联和0.3%瓜尔胶有机硼交联压裂液静态滤失性

从图5－33可以看出，0.3%瓜

尔胶有机硼交联压裂液的滤失量明显小于0.4%硼砂交联压裂液，静态滤失量平均降低了35.3%。

5.5.3 悬砂能力强

在不同温度下，测试长庆油田三叠系延长组低渗储层压裂主要支撑剂——青铜峡昌润石英砂（粒径0.4～0.9mm，体积密度1.63g/cm^3，视密度2.64g/cm^3），考察了在0.3%瓜尔胶有机硼交联压裂液和0.4%瓜尔胶硼砂压裂液两种压裂液冻胶中的静态沉降速率。结果表明（表5－19），这两种压裂液体系均具有良好的动态支撑剂输送能力，在同一温度下有机硼交联压裂液中支撑剂的沉降速率明显小于硼砂交联压裂液，显示出有机硼交联压裂具有较好的支撑剂悬浮能力。

表5－19 支撑剂在两种压裂液中的静态沉降速率比较

温度，℃	压裂液类型	稠度系数，K	黏性指数，n	沉降速度 v，mm/s
30	0.4%瓜尔胶－硼砂	—	—	0.20
	0.3%瓜尔胶－有机硼	—	—	0.21
40	0.4%瓜尔胶－硼砂	27.77	0.1202	0.84
	0.3%瓜尔胶－有机硼	—	—	0.35
50	0.4%瓜尔胶－硼砂	7.67	0.2227	3.28
	0.3%瓜尔胶－有机硼	35.31	0.0671	1.18
60	0.4%瓜尔胶－硼砂	0.34	0.4327	8.39
	0.3%瓜尔胶－有机硼	7.66	0.2223	6.91

5.5.4 GLZ－1（Dr. Nzyme®）和GLZ－1（Dr. Nzyme®）＋APS复合破胶剂加量对破胶液黏度影响

GLZ－1（Dr. Nzyme®）破胶剂用量不同，对压裂液破胶速度及破胶液黏度有很重要的影响，GLZ－1（Dr. Nzyme®）用量比反应底物羟丙基瓜尔胶要小的多。根据酶催化机理，一定温度下反应速率只与酶GLZ－1（Dr. Nzyme®）总浓度有关，根据阿伦尼乌兹公式，破胶剂浓度一定时，温度越高破胶速率越快。为了顺利完成压裂施工，有必要掌握破胶剂用量与破胶速率、破胶液黏度之间的关系。因此，对GLZ－1（Dr. Nzyme®）破胶剂加量进行优化，为压裂过程中破胶剂注入工艺提供可靠依据。

（1）GLZ－1（Dr. Nzyme®）破胶剂加量对破胶液黏度影响。

实验方法：《水基压裂液性能评价方法》SY/T 5107—2005评价方法。

实验步骤：

① 制 0.3%、0.4% 瓜尔胶基液，放置 4h 至充分膨胀；

② 将不同量的 GLZ－1(Dr. Nzyme®)分别加入 100mL 瓜尔胶基液中，按交联比加入有机硼交联剂配制瓜尔胶压裂液；

③ 取 50mL 压裂液于密闭容器内放入恒温水浴中，用品式毛细管黏度计每隔一定时间，测破胶液黏度直至完全破胶(黏度小于 10mPa·s)。

将不同量的 GLZ－1(Dr. Nzyme®)分别加入 100mL 瓜尔胶基液中，按交联比加入有机硼交联剂配制瓜尔胶压裂液，分别在 45℃、50℃、55℃、60℃条件下测定 GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶剂不同加量对破胶液黏度的影响(表 5－20～表 5－23)。

表 5－20　酶破胶剂破胶性能(45℃)

液　体	破胶剂加量,‰	破胶液黏度,mPa·s			
		30min	60min	75min	90min
0.3% HPG 有机硼交联压裂液	0.01	—	—	14.67	8.00
	0.015	—	16.76	13.06	5.04
	0.02	22.17	9.05	4.12	—
0.4% HPG 硼砂交联压裂液	0.01	—	28.07	21.16	10.63
	0.015	—	19.36	11.42	8.24
	0.02	20.65	8.05	6.65	4.12

表 5－21　酶破胶剂破胶性能(50℃)

液　体	破胶剂加量,‰	破胶液黏度,mPa·s			
		30min	60min	75min	90min
0.3% HPG 有机硼交联压裂液	0.005	—	14.08	11.38	8.89
	0.010	18.45	8.31	6.74	—
	0.015	10.76	5.52	3.12	—
0.4% HPG 硼砂交联压裂液	0.005	—	—	16.30	9.16
	0.010	—	15.30	12.56	7.15
	0.015	24.12	16.56	10.32	6.78

表 5－22　酶破胶剂破胶性能(55℃)

液　体	破胶剂加量,‰	破胶液黏度,mPa·s			
		30min	60min	75min	90min
0.3% HPG 有机硼交联压裂液	0.005	—	—	8.24	6.21
	0.01	—	10.76	7.06	3.14
	0.015	9.25	5.05	3.12	—
0.4% HPG 硼砂交联压裂液	0.005	20.36	16.56	11.25	9.05
	0.010	16.89	8.26	6.85	4.23
	0.015	10.25	6.87	4.89	2.97

表 5－23　酶破胶剂破胶性能(60℃)

液　体	破胶剂加量,‰	破胶液黏度,mPa·s			
		30min	60min	75min	90min
0.3% HPG 有机硼交联压裂液	0.005	—	7.13	5.69	—
	0.010	10.31	7.54	3.47	—
	0.015	8.21	5.36	3.10	—
0.4% HPG 硼砂交联压裂液	0.005	16.97	13.26	9.8	8.05
	0.010	10.29	6.21	3.12	—
	0.015	8.23	4.26	—	—

从表中数据可以看出,破胶剂用量较低时仍具有较好破胶效果,破胶剂用量越大,破胶速率越快,破胶液黏度越低。在45℃时,适宜的 GLZ－1(Dr. Nzyme®)破胶剂浓度为 0.005‰～0.02‰;在 50℃时浓度为 0.005‰～0.015‰;在 55℃时浓度为 0.005‰～0.015‰;在 60℃时浓度为 0.005‰～0.01‰。

(2)GLZ－1(Dr. Nzyme®)＋APS 复合破胶剂浓度对破胶性能的影响。

分别在45℃、50℃、55℃、60℃下,GLZ－1(Dr. Nzyme®)＋APS 复合破胶剂不同加量破胶液黏度测试结果见表5－24～表5－27。结果表明,破胶剂用量越大,破胶液黏度越低。在45℃时,适宜的 GLZ－1(Dr. Nzyme®)＋APS 破胶剂的适宜浓度为 0.01‰＋0.015%～0.01‰＋0.025%;在 50℃的适宜浓度为 0.005‰＋0.01%～0.005‰＋0.015%;在 55℃的适宜浓度为 0.0025‰＋0.01%～0.0025‰＋0.02%;60℃的适宜浓度为 0.0025‰＋0.005%～0.0025‰＋0.01%。

由于 APS 破胶剂在室温下基本没有活性,在施工前期不会有化学破胶剂活性物质对压裂液黏度影响,破胶时间可控性通过调整破胶剂加量来实现。温度越

高，压裂液越容易破胶；中低温压裂液破胶可通过提高破胶剂加量来实现，在40～60℃时压裂液可在1～2h实现彻底破胶，破胶液黏度小于10.0mPa·s。因此，压裂施工过程中采用破胶剂用量梯级注入方式来解决压裂液提前降黏和破胶之间矛盾，实现压裂施工后压裂液高效破胶的目的。

表5－24　45℃破胶液测试结果

液　体	GLZ－1(Dr. Nzyme®)＋APS加量	破胶液黏度，mPa·s			
		30min	60min	75min	90min
0.3%HPG有机硼交联压裂液	0.01‰＋0.015%	—	22.36	16.01	9.53
	0.01‰＋0.020%	16.47	7.37	6.15	4.21
	0.01‰＋0.025%	12.89	7.26	5.07	3.78
0.4%HPG硼砂交联压裂液	0.01‰＋0.015%	—	21.33	14.21	8.36
	0.01‰＋0.020%	—	15.80	10.54	6.26
	0.01‰＋0.025%	16.32	11.36	8.69	6.12

表5－25　50℃破胶液测试结果

液　体	GLZ－1(Dr. Nzyme®)＋APS加量	破胶液黏度，mPa·s			
		30min	60min	75min	90min
0.3%HPG有机硼交联压裂液	0.005‰＋0.010%	20.87	14.15	9.35	6.77
	0.005‰＋0.015%	17.47	7.67	5.14	5.01
	0.005‰＋0.020%	10.89	7.23	5.07	3.24
0.4%HPG硼砂交联压裂液	0.005‰＋0.010%	—	18.16	11.32	8.44
	0.005‰＋0.015%	16.23	11.74	8.55	6.62
	0.005‰＋0.020%	10.78	8.45	5.25	3.47

表5－26　55℃破胶液测试结果

液　体	GLZ－1(Dr. Nzyme®)＋APS加量	破胶液黏度，mPa·s			
		30min	60min	75min	90min
0.3%HPG有机硼交联压裂液	0.0025‰＋0.015%	24.54	15.46	7.46	4.27
	0.0025‰＋0.020%	14.19	11.62	6.86	4.35
	0.0025‰＋0.025%	12.53	9.55	6.46	4.26
0.4%HPG硼砂交联压裂液	0.0025‰＋0.005%	—	16.14	10.12	8.36
	0.0025‰＋0.010%	15.23	11.41	8.45	6.12
	0.0025‰＋0.015%	10.24	8.26	5.12	3.54

表 5－27　60℃破胶液测试结果

液体	GLZ－1(Dr. Nzyme®)＋APS 加量	破胶液黏度，mPa·s			
		30min	60min	75min	90min
0.3% HPG 有机硼交联压裂液	0.0025‰＋0.005%	23.57	15.26	6.46	3.87
	0.0025‰＋0.008%	14.90	10.62	6.76	3.45
	0.0025‰＋0.010%	12.18	8.61	6.43	3.26
0.4% HPG 硼砂交联压裂液	0.0025‰＋0.005%	21.26	17.91	10.14	6.25
	0.0025‰＋0.008%	13.95	6.23	3.14	2.14
	0.0025‰＋0.01%	14.65	8.02	4.32	2.65

(3)模拟地层条件下酶破胶液黏度变化。

为了进一步确定酶破胶剂在地层压力和温度条件下的破胶能力，测试了交联后冻胶在 18MPa 高压反应釜中进行 60℃破胶实验。分别取破胶时间为 4h、24h、48h 的破胶液样品，用毛细管黏度计测定样品黏度。

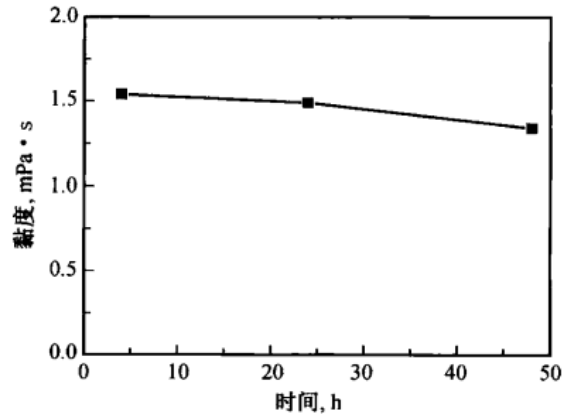


图 5－34　GLZ－1 酶不同破胶时间破胶液的黏度变化

由图 5－34 可以看出，4h 内中高温酶破胶剂即可将冻胶压裂液黏度降至 3mPa·s 以下，且随着时间的增加，破胶液黏度不断降低。因此，该酶 GLZ－1(Dr. Nzyme®)在地层压力和温度条件下仍保有持续破胶的能力。

(4)破胶液中多糖的相对分子质量分布。

破胶液分子量越小，破胶越彻底，对地层伤害越小。应用质谱分别对 GLZ－1(Dr. Nzyme®)和 APS 作破胶剂，对 4h、24h、48h 的破胶液进行分析，检测其中多糖的相对分子质量及分布(如图 5－35～图 5－38)。

结果表明，应用 GLZ－1(Dr. Nzyme®)酶作为破胶剂时，随破胶时间的延长，破胶液中聚糖的相对分子质量逐渐降低，4h 时多糖相对分子质量主要集中在 1300～5500 区间，24h 时多糖相对分子质量主要集中在 1200～4800 区间，48h 时多糖相对分子质量主要集中在 250～3800 区间。而应用 APS 作破胶剂的破胶液中，48h 时相对分子质量 5000 以下没有明显的吸收峰，说明此时相对分子质量大

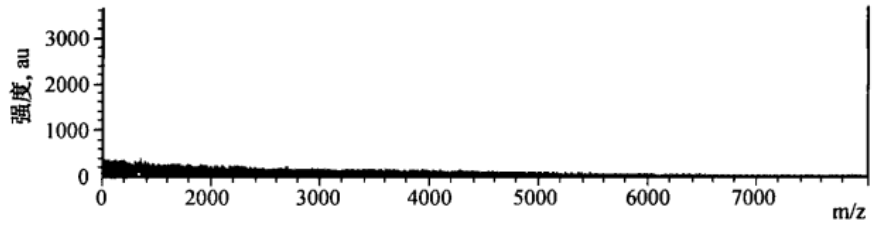


图 5－35　应用 APS 作为破胶剂 48h 破胶液中寡糖相对分子质量分布

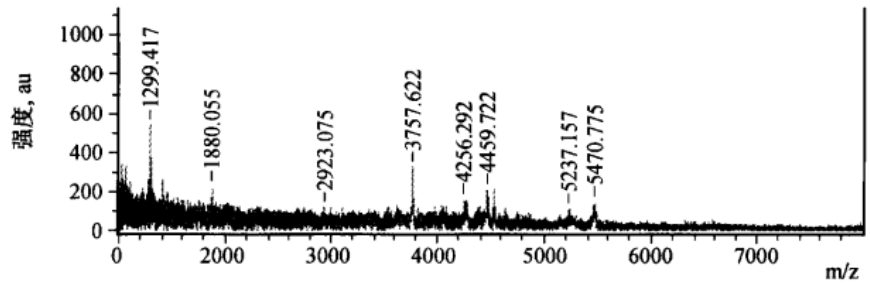


图 5－36　应用酶作为破胶剂 4h 破胶液相对分子质量寡糖分布图

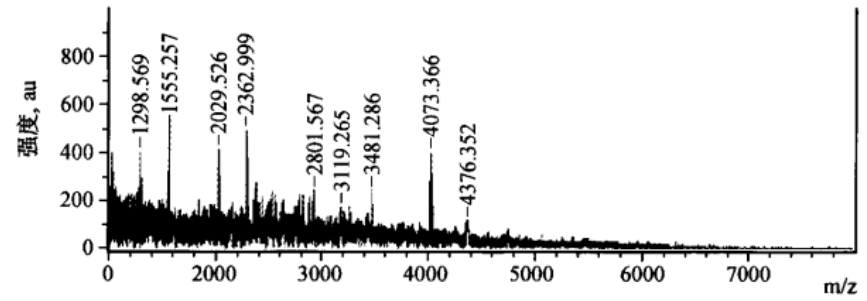


图 5－37　应用酶作为破胶剂 24h 破胶液中寡糖相对分子质量分布

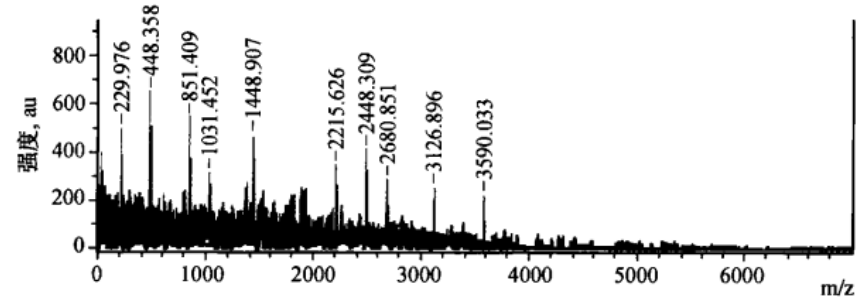


图 5－38　应用酶作为破胶剂 48h 破胶液中寡糖相对分子质量分布

于5000。结合48h内破胶液黏度的变化和相对分子质量小于10000的低聚糖总量的变化结果，认为给予足够的时间，酶可以将瓜尔胶降解成更小的分子（单糖或二糖）。如果环境条件适宜，只要有瓜尔胶聚糖物质存在，酶的活性就一直保持并且成几何数的增长，也就能将瓜尔胶降解成更小的分子；而常规的过硫酸铵破胶剂，随着反应的进行，原子氧释放完后，无论瓜尔胶是否降解完全，它也没有活性继续降低瓜尔胶的分子大小，这就是上述实验随着破胶时间的延长，酶破胶剂降解聚合物使相对分子质量越来越小的原因。

5.5.5　破胶液岩心伤害实验

岩心流动实验是研究压裂液损害的基本方法，是指通过岩心渗透率变化规律评价压裂液损害的室内实验方法，通过正反向流动实验，用天然岩心进行压裂液滤液对岩心基质渗透率的损害率的测定。选取的岩心直径为2.5cm的岩心圆柱体，按SY 5356—88中4.6烘样。岩心抽真空用地层水饱和，装入岩心流动实验仪，按照《水基压裂液性能评价方法》SY/T 5107—2005，正向挤入煤油，测煤油的岩心渗透率K_0。反向挤交联压裂液，并使其在岩心中停留一定时间，再正向挤煤油，测煤油的岩心渗透率K_1。以公式$(1-K_1/K_0)\times100\%$计算伤害率。实验结果见表5-28。

表5-28　GLZ-1（Dr. Nzyme®）作破胶剂压裂液破胶液岩心伤害试验

岩心号	破胶剂	孔隙度，%	气测渗透率，$10^{-3}\mu m^2$	伤害率，%
1-1	GLZ-1（Dr. Nzyme®）	5.88	0.94	19.8
1-1#	APS	5.52	0.90	27.7
2-2	GLZ-1（Dr. Nzyme®）	5.01	0.07	19.7
2-2#	APS	5.08	0.08	30.2

从表中数据可以看出，酶作破胶剂破胶液伤害率低于20%，比常规的过硫酸铵APS低31%左右，压裂液滞留时间延长，酶破胶剂的伤害率比常规的APS更低。

5.5.6　压裂液残渣含量分析

压裂液残渣是影响支撑裂缝导流能力的关键因素之一，残渣含量主要与所用稠化剂中的水不溶物含量和压裂液体系的破胶性能有关。对0.30%、0.25%低浓度瓜尔胶与0.45%、0.40%常规瓜尔胶压裂液的破胶液残渣含量进行了实验比较（表5-29），结果表明低浓度压裂液体系残渣含量同常规压裂液相比明显降低。

表 5-29 压裂液残渣含量分析

基液瓜尔胶含量,%	压裂液类型	破胶剂浓度,%	破胶温度,℃	残渣含量,mg/L	降低率,%
0.45	常规压裂液	0.06	50	292	—
0.40				253	13.3
0.30	低浓度瓜尔胶压裂液			189	35.3
0.25				154	47.3

5.6 高效生物酶破胶剂(GLZ-1)现场实施效果

为了进一步了解 GLZ-1(Dr. Nzyme®)新型生物酶破胶剂的破胶效果,本项研究对有机硼交联低浓度压裂液体系和硼砂交联的常规压裂液体系,在西峰油田董志区和白马区长 8 储层进行了 GLZ-1(Dr. Nzyme®)生物酶破胶剂 12 口井现场试验。试验数据见表 5-30。

试验井的埋深在 1900~2400m,平均油层厚度为 14.7m,电测渗透率 $0.99\times10^{-3}\mu m^2$,孔隙度 10.8%;压裂施工平均加砂量 $38.8m^3$,排量 $2.28m^3/min$,单井最高加砂量达到 $50m^3$;实验井的压裂施工顺利,压力平稳,返排液黏度在 2mPa·s 以下;试验井平均单井试排产量 $22.1m^3/d$(邻井 $17.5m^3/d$),投产产量 3.95t/d(邻井 3.42t/d),平均单井试排产量提高 $4.6m^3/d$,投产产量提高 0.53t/d,取得较好的效果。

表 5-30 生物酶破胶剂试验井储层地质和试油压裂数据表

井号	储层参数					施工参数			试排情况	
	厚度 m	电阻率 Ω·m	视孔隙度 %	水饱和度 %	视渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	砂量 m^3	砂比 %	排量 m^3/min	油 m^3/d	水 m^3/d
X41-27	9.9	40.46	9.42	47.77	0.45	35.0	35.7	2.2	27.60	0.00
X24-08	17.0	43.42	10.48	27.60	0.99	35.0	35.9	2.0	26.40	0.00
X24-07	17.7	61.23	11.15	39.58	0.96	35.0	35.6	2.2	7.80	23.40
X86-36	19.4	53.90	10.90	40.27	1.25	40.0	35.6	2.4	30.00	0.00
X85-39	26.8	61.64	11.51	39.96	1.68	50.0	36.4	2.8	21.00	0.00
X89-56	13.0	34.72	10.17	58.42	0.60	30.0	35.8	2.0	9.30	0.00
X89-57	10.7	32.90	11.37	53.42	0.98	35.0	35.9	2.2	9.30	0.00

续表

井号	储层参数					施工参数			试排情况	
	厚度 m	电阻率 Ω·m	视孔隙度 %	水饱和度 %	视渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	砂量 m^3	砂比 %	排量 m^3/min	油 m^3/d	水 m^3/d
X88－46	8.8	43.07	10.41	68.55	0.62	40.0	35.6	2.4	17.80	0.00
X84－56	15.9	27.36	11.43	64.63	1.08	40.0	35.7	2.2	39.00	0.00
X85－56	10.3	29.01	11.90	50.94	1.55	45.0	35.7	2.2	25.60	0.00
X159－31	14.8	32.29	11.56	62.31	1.31	40.0	36.4	2.4	30.90	0.00
X154－32	11.9	53.12	9.98	54.16	0.40	40.0	35.6	2.4	10.80	0.00
平均	14.7	42.76	10.86	50.63	0.99	38.8	35.8	2.28	21.29	1.95

5.6.1　压裂施工情况

5.6.1.1　试验井的地质情况

实验井的储层地质情况见表5－31和表5－32。从储层地质情况看，两口试验井井深在1930～2200m左右，均属低压、低渗地质特征。

表5－31　X85－39井目的层基本数据(电性)

层位	油层井段 m	厚度 m	电阻率 Ω·m	孔隙度 %	渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	油饱 %	时差 μs/m	泥质含量 %	解释结果
长8	1932.7～1938.8	6.10	54.67	11.62	1.56	58.63	227.25	29.59	油层
	1939.5～1960.2	20.70	63.70	11.48	1.72	60.45	226.50	27.84	油层

表5－32　X41－27井目的层基本数据(电性)

井号	层位	油层井段 m	厚度 m	电阻率 Ω·m	孔隙度 %	渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	油饱 %	时差 μs/m	泥质含量 %	解释结果
X41－27	长8	2102.0～2108.8	6.80	21.99	10.33	0.91	40.52	220.29	22.60	干层
		2108.8～2112.6	3.80	39.66	9.83	0.59	53.91	218.16	13.10	油层
		2113.8～2119.9	6.10	40.96	9.16	0.36	51.18	213.92	20.21	油层

5.6.1.2　压裂过程

X85－39井施工使用有机硼交联低浓度压裂液体系，加入石英砂50m^3，破裂压力28MPa，工作压力23MPa，停泵压力15MPa，排量2.8m^3/min，入地液170m^3。

X41 - 27 井施工加砂 35m³，破裂压力 36MPa，工作压力 34MPa，停泵压力 21.5MPa，排量 2.2m³/min，入地液 122.3m³。

从各施工井的压力曲线看（见图 5 - 39 和图 5 - 40），压裂施工都达到了设计的要求。

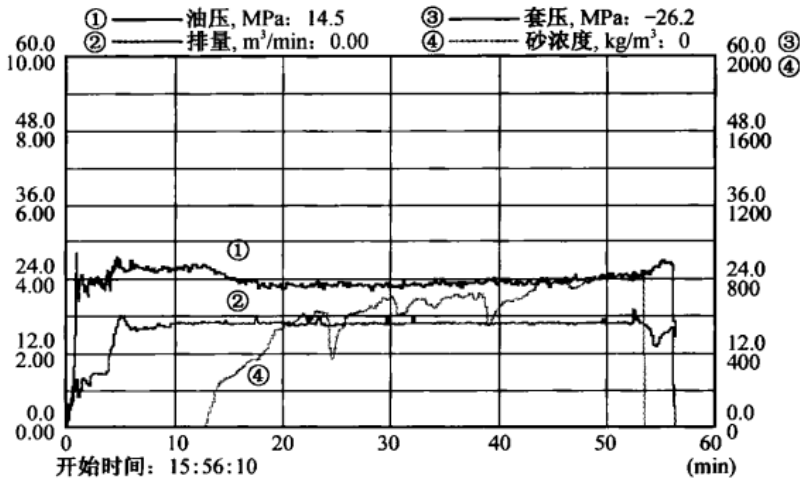


图 5 - 39　X85 - 39 压裂施工曲线

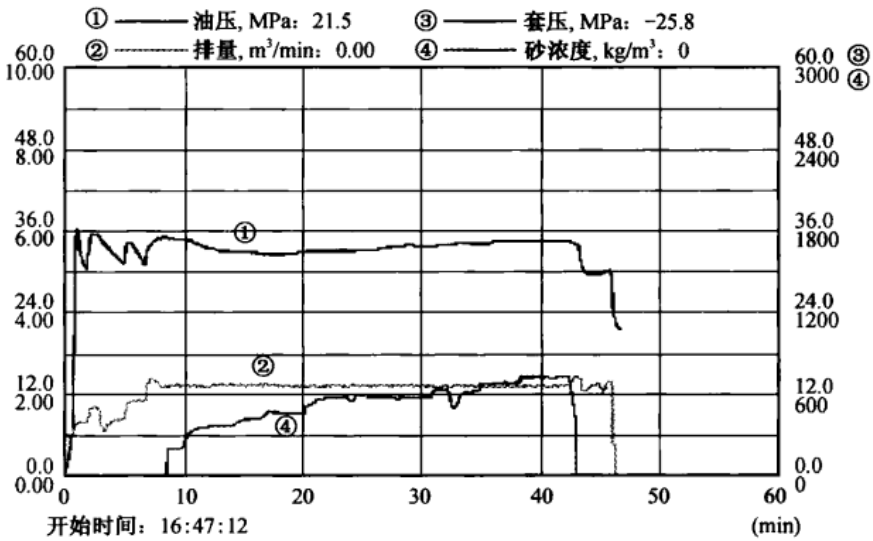


图 5 - 40　X41 - 27 压裂施工曲线

5.6.2　压裂液返排液黏度

根据室内研究，为了考察高效生物酶破胶剂（GLZ - 1（Dr. Nzyme®））的破胶性能，在两个区块、两种压裂液体系进行返排液黏度检测，见表 5 - 33。

表 5－33　返排液黏度测试结果

井号	放喷时间,min	温度,℃	pH 值	黏度,mPa·s
X85－39	30	14	7.5	4.13
	40	17	7.5～8	2.92
	55	19	8.0	1.63
X41－27	30	26	7.5	5.46
	40	27	7.5～8	2.92
	50	27	8.0	1.75

从破胶液返排情况(见表 5－33)看,放喷 55min 后测的返排液黏度均小于 2mPa·s,说明高效的生物酶破胶剂破胶效果良好。

5.6.3　应用效果分析

从表 5－34 和表 5－35 可以看出试验井的平均单井试排产量为 22.1m^3/d,对比井为 17.5m^3/d 提高 4.6m^3/d,投产产量提高 0.53t/d。取得较好的改造效果。

表 5－34　生物酶破胶剂试验井与邻井储层地质和试油压裂数据对比表

井别	井号	储层参数				压裂参数		试排情况	
		电阻率 Ω·m	视孔隙度 %	水饱和度 %	视渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	砂比 %	排量 m^3/min	油 m^3/d	产水 m^3/d
试验井	X41－27	40.46	9.42	47.77	0.45	35.7	2.2	27.6	0.0
	X24－08	43.42	10.48	27.60	0.99	35.9	2.0	26.4	0.0
	X24－07	61.23	11.15	39.58	0.96	35.6	2.2	7.8	23.4
对比井	X26－3	52.27	11.80	45.23	1.29	35.9	2.2	39.0	0.0
	X38－26	40.73	11.03	43.94	1.33	31.1	2.0	24.9	0.0
	X40－25	49.71	9.86	47.30	0.63	35.3	2.6	41.1	0.0
	X20－10	40.86	10.08	44.08	0.46	30.5	2.0	1.8	26.4
	X21－11	64.49	9.79	42.19	0.48	30.5	1.8	21.6	0.0
试验井	X86－36	53.9	10.9	40.27	1.25	35.6	2.4	30	0
	X85－39	61.64	11.51	39.96	1.68	36.4	2.8	21	0
对比井	X84－38	51.83	12.68	42.05	1.23	35.4	2.4	38.1	0.0
	X84－40	42.28	11.76	45.91	1.25	35.9	2.2	28.5	0.0
	X85－37	49.64	13.33	41.49	2.43	36.1	2.4	30.3	0.0

续表

井别	井号	储层参数				压裂参数		试排情况	
		电阻率 Ω·m	视孔隙度 %	水饱和度 %	视渗透率 $10^{-3}\mu m^2$	砂比 %	排量 m^3/min	油 m^3/d	产水 m^3/d
试验井	X89-56	34.72	10.17	58.42	0.60	35.8	2.0	9.3	0.0
	X89-57	32.90	11.37	53.42	0.98	35.9	2.2	9.3	0.0
	X88-46	43.07	10.41	68.55	0.62	35.6	2.4	17.8	0.0
	X84-56	27.36	11.43	64.63	1.08	35.7	2.2	39.0	0.0
	X85-56	29.01	11.90	50.94	1.55	35.7	2.2	25.6	0.0
	X159-31	32.29	11.56	62.31	1.31	36.4	2.4	30.9	0.0
	X154-32	53.12	9.98	54.16	0.40	35.6	2.4	10.8	0.0
对比井	X90-56	27.66	11.26	51.91	0.81	35.7	2.2	6.0	6.3
	X87-45	43.66	10.95	46.72	0.85	35.7	2.4	9.9	0.0
	X87-46	41.66	10.55	49.85	0.62	30.4	1.8	9.6	0.0
	X83-54	43.76	10.31	52.82	0.72	35.8	2.0	19.5	0.0
	X158-28	34.78	11.80	41.41	1.65	37.8	2.2	22.5	0.0
	X154-31	40.58	9.17	49.43	0.56	35.2	2.2	8.4	0.0

表 5-35　生物酶破胶剂试验井与邻井投产产量对比表

井别	井号	投产第一个月				投产第二个月				投产第三个月			
		液量 m^3/d	油 t/d	含水 %	动液面 m	液量 m^3/d	油 t/d	含水 %	动液面 m	液量 m^3/d	油 t/d	含水 %	动液面 m
试验井	X86-36	3.65	2.94	5.2	1658	2.85	2.29	5.6	1698	2.25	1.76	8.00	1688
	X85-39	2.75	2.20	5.8	1602	2.55	2.04	5.9	1632	3.04	2.42	6.30	1616
对比井	X74-52	5.54	4.24	9.90	—	2.83	2.27	5.70	1555	2.45	1.94	6.90	1566
	X84-38	3.41	2.58	10.90	1563	1.94	1.54	6.70	1596	1.92	1.55	5.20	1586
	X82-38	4.09	3.24	6.80	1617	2.02	1.61	6.40	1606	2.08	1.68	4.80	1606
试验井	X41-27	6.78	5.61	2.7	1600	6.14	5.05	3.3	1584	6.17	5	4.7	1586
	X24-08	6.38	4.89	9.9	1510	4.5	3.57	6.7	1480	3.61	2.68	12.7	1484
	X24-07	6.47	1	81.8	240	6.66	1.95	65.1	489	6.66	2.2	61.1	599
对比井	X26-3	5.44	4.43	4.20	1387	6.87	5.64	3.30	1381	7.34	6.02	3.50	1396
	X38-26	10.75	7.07	22.60	1383	9.36	5.52	30.7	1388	9.35	5.05	36.5	1395

续表

井别	井号	投产第一个月				投产第二个月				投产第三个月			
		液量 m^3/d	油 t/d	含水 %	动液面 m	液量 m^3/d	油 t/d	含水 %	动液面 m	液量 m^3/d	油 t/d	含水 %	动液面 m
对比井	X40-25	9.74	7.53	9.0	1376	7.63	6.29	3.0	1387	4.86	3.92	5.1	1388
	X20-10	1.86	0.49	68.80	1491	1.68	0.57	60.10	1480	1.72	0.55	62.20	1500
	X21-11	3.99	3.22	5.00	1642	3.05	2.51	3.3	1622	2.78	2.28	3.60	1640
试验井	X89-56	4.97	3.54	15.30	1670	4.37	1.79	51.30	1627	4.01	0.75	77.80	1682
	X89-57	5.40	3.96	12.80	1697	4.01	2.66	20.90	1662	2.92	2.21	9.90	1694
	X88-46	3.35	2.27	19.40	1496	2.58	2.01	7.40	1611	2.69	2.07	8.60	1626
	X84-56	5.48	3.87	15.90	1054	3.57	2.56	14.60	1498	—	—	—	—
	X85-56	5.04	3.73	11.90	119	3.67	2.78	9.80	—	—	—	—	—
	X159-31	4.60	3.36	13.00	946	4.15	3.27	6.30	1543	—	—	—	—
对比井	X90-56	2.31	0.52	73.20	1675	2.62	0.62	71.80	1609	2.14	0.34	81.30	1686
	X87-45	2.76	2.03	12.30	1630	1.53	1.20	6.50	1622	1.14	0.87	8.80	1595
	X87-46	2.41	1.82	10	1541	2.29	1.79	7.00	1584	2.23	1.73	7.60	1594
对比井	X83-54	3.89	2.75	16	706	4.62	3.57	8.00	972	5.69	4.43	7.40	1151
	X158-28	6.16	4.67	9.70	1648	5.63	4.29	9.20	1643	4.65	3.54	9.50	1639

生物酶现场试验效果表明：

(1)开发的高效 GLZ-1(Dr. Nzyme®)生物酶破胶剂 pH 值使用范围在 6~9，温度使用范围在 40~90℃。

(2)GLZ-1(Dr. Nzyme®)生物酶破胶剂与添加剂配伍性好，降解作用持续时间长，破胶液黏度更低。

(3)生物酶破胶剂现场压裂施工顺利，对应用的两种压裂液体系均有很好的适应性。

参 考 文 献

[1] [美]J. L. 吉德利等著. 水力压裂技术新发展. 北京:石油工业出版社,1995,12:198.

[2] [美]M. J. 埃克诺米德斯,K. G. 诺尔蒂著,康德泉等译. 油藏增产措施. 北京:石油工业出版社,1991,6. 313~334.

[3] G. T. Woo 等著. 王姹娣,李未蓝翻译. 一种用于酸化压裂的新型胶凝体系. 国外油田工程,2000:8~10,16.

[4] 敖西川,吴芒. 一种考虑温度和压缩性影响的压后压力降落数值模型. 钻采工艺,2003,26(5),37~41.

[5] 才汝成,李晓清. 国内外低渗透油田开发技术调研. 低渗透油藏开发新技术. 中国石化出版社,2004. 9~10.

[6] 蔡记华,乌效鸣,刘世锋. 自动降解钻井液在水井钻井中的应用. 煤田地质与勘探,2004,32(5):52~54.

[7] 车起君,雷均安,冉玉霞,治勇. 超前注水提高特低渗透油田开发效果. 大庆石油地质与开发,2003,22(1):20~22.

[8] 陈立滇,程杰成. 油田化学新进展. 北京:石油工业出版社,1999.

[9] 陈勉. 我国深层岩石力学研究及在石油工程中的应用. 岩石力学与工程学报,2004,23(14):2455~2462.

[10] 陈志稳等. 低渗透储层大型压裂改造技术新突破. 油气井测试,2006,15(1).

[11] 丁绍卿,郭和坤. 应用核磁共振技术研究压裂液伤害机理. 钻井液与完井液,2006,23(3):60~62.

[12] 杜卫平. 重复压裂选井选层人工神经网络方法. 钻采工艺,2003:55~58.

[13] 冯新,张书平,刘万琴. 安塞油田坪桥北区储层伤害评价研究. 江汉石油职工大学学报,13(3),2000:53~56.

[14] 冯兴凯,吴俊海,刘顺祥,刘永红. 二连探区太 39 井低孔特低渗砂砾岩油藏压裂技术的研究与应用. 油气井测试,2002,11(3):59~61.

[15] 傅英等. 裂缝诊断技术. 西部探矿工程,2006,5:77~80.

[16] 葛家理主编. 油气层渗流力学. 石油工业出版社,北京,1982,4,P56~57.

[17] 谷延斌. 低渗透油田二氧化碳注入工艺研究及认识. 油气田地面工程,2005,24(6):21~22.

[18] 郭大立等. 确定裂缝参数的压力递减分析方法. 天然气工业,2003,23(4):83~85.

[19] 郭大立等. 压裂后压降分析的三维模型和数学拟合方法. 天然气工业,2001(5).

[20] 郭建春,王兴文,赵金洲,李怀文. 考虑放喷及压裂液压缩性时的压降分析模型. 钻采工艺,2004,27(3):24~29.

[21] 郭建春等. 压裂压力递减分析三维模型与应用. 天然气工业,2003(2).

[22] 郝艳丽,王河清,李玉魁. 煤层气井压裂施工压力与裂缝形态简析,煤田地质与勘探,2001,03.

[23] 何曼君. 高分子物理. 上海:复旦大学出版社,2000.

[24] 何艳青,王鸿勋. 用数值模拟方法预测压裂井的生产动态,石油大学学报,1990,14(5):16~25.
[25] 侯建锋. 安塞特低渗透油藏合理开发井网系统研究. 石油勘探与开发,2000,27(1):72~75.
[26] 黄文芳,张春生. 万单夫西峰油田董志区长81地层沉积微相的平面展布特征研究. 地质调查与研究,2007,30(4):24~27.
[27] 贾文瑞,李福垲,肖敬修. 低渗透油田开发部署中几个问题的研究. 石油勘探与开发,1995,22(4):47~51.
[28] 蒋廷学,朗兆新,单文文,李安启. 低渗油藏压裂井动态预测的有限元方法. 石油学报,2002,23(5):53~58.
[29] 蒋廷学,胥云,张绍礼,康如坤. 水力压裂后返排期间放喷油嘴尺寸的动态优选方法,石油钻探技术,2008,36(2):56~59.
[30] 蒋廷学. 重复压裂选井选层的模糊识别方法. 石油钻采工艺,2002,19(3):24~29.
[31] 李道品. 低渗透油田高效开发决策论. 石油工业出版社,2003,1~4.
[32] 李亮,胡建国,阎纪辉. 超前注水是低渗透油田开发的重要途径——以长庆油田三叠系延长组油藏为例. 新疆石油地质,2001,22(3):232~234.
[33] 李恕军,柳良仁,熊维亮. 安塞油田特低渗透油藏有效驱替压力系统研究及注水开发调整技术. 石油勘探与开发,2002,29(5):62~65.
[34] 李希明,陈勇,谭云贤等. 生物破胶酶研究及应用. 石油钻采工艺,2006,28(2):52~54.
[35] 李勇明,郭建春,赵金洲. 超深特低渗储层压裂改造技术关键与对策研究. 钻采工艺,2007,30(2):56~58.
[36] 李云波,乌效鸣,黄志文等. 生物酶在水平井钻井液中的应用. 新疆石油学院学报,2003,15(4):45~47.
[37] 李志明. 地应力与油层改造方案. 石油钻采工艺,2005,6(20):47~52.
[38] 李智武,罗玉宏,刘树根等. 川东北地区地层条件下致密储层力学性质实验分析. 矿物岩石,2005,25(4):52~60.
[39] 林英松,蒋金宝等. 连续油管压裂新技术. 断块油气田,2008,15(2):118~122.
[40] 刘宝碇,赵瑞清. 随机规划与模糊规划. 北京:清华大学出版社,1998,37~63.
[41] 刘成,付万春,朱红,杲先进,刘玉梅. 低渗透油气藏氮气快速排液技术及其应用. 油气地质与采收率,2003,10(2):60~62.
[42] 刘慧卿. 油藏数值模拟方法专题. 山东东营:石油大学出版社,2001.
[43] 刘萍,周瑜,冯佩真,赵忠贤,李建荣. 卫42块特低渗透油藏氮气驱研究. 江汉石油学院学报,2001,23(2):58~60.
[44] 卢修峰,刘凤琴,韩振华. 压裂裂缝垂向延伸的人工控制技术. 石油钻采工艺,1995,17(1):82~891.
[45] 罗东坤,俞云柯. 油气资源经济评价模型. 石油学报,2002,23(6):12~15.
[46] 罗明高等. 毛细管压力曲线分布特征的的确定. 1988,10(4):74~86.
[47] 米卡尔等著. 张保平,蒋阗等译. 油藏增产措施. 北京:石油工业出版社,2002.

[48] 闵琪,金贵孝,荣春龙. 低渗透油藏开发新技术. 石油工业出版社,1998.
[49] 彭彩珍等. 低渗透油藏毛细管压力曲线分析及应用. 西南石油学院学报,2002,24(2):21~26.
[50] 蒲美玲. 低渗透油气藏改造技术研究进展. 内蒙古石油化工,2007,(12):30~34.
[51] 阮敏,何秋轩. 低渗透非达西渗流临界点及临界参数判别法. 西安石油学院学报,1999,14(3):9~10.
[52] 宋毅,尹向艺等. 地应力对垂直裂缝高度的影响及缝高控制技术研究. 石油地质与工程,2008,22(1):75~80.
[53] 王凤江,单文文. 低渗透油气藏水力压裂研究. 天然气工业,1999,19(3),61~63.
[54] 王鸿勋,张士诚. 水力压裂设计数值计算方法. 北京:石油工业出版社,1998.
[55] 王鸿勋,张士诚著. 水力压裂设计数值计算方法. 北京:石油工业出版社,1998,6,P105~113.
[56] 王鸿勋著. 水力压裂原理. 北京:石油工业出版社,1983,3:135~139.
[57] 王建华. 低渗透油田超前注水研究. 断块油气田,2005,12(3):53~54,65.
[58] 王经荣,李允. 混合网格技术在低渗透油藏数值模拟中的应用方法研究. 石油勘探与开发,1999,26(6):51~53.
[59] 王新纯,李彤,王秀臣. 压裂系统工程. 北京:石油工业出版社,2002:194~210.
[60] 王勖成,邵敏著. 有限单元法基本原理和数值方法. 清华大学出版社,1997,3:421~442.
[61] 王正茂等. 水力裂缝模型及计算机自动识别技术. 石油钻采工艺,2003,25(4).
[62] 王志杰等. 薄互层特低渗透油藏大型压裂弹性开发研究. 石油天然气学报,2006,28(1):115~116.
[63] 王宗六,孟祥和,杜宝坛等. 低渗多层薄油层压裂技术. 油气采收率技术,1999,6(2):61~66.
[64] 吴亚红,李秀生等. 人工神经网络在压裂选井选层中的应用,石油大学学报,2002:66~70.
[65] 吴月先. 四川八角场气田香四砂岩气藏水力压裂缝高确定方法. 1998,19(2):169~170.
[66] 肖芳淳,张效羽,张鹏,姚安林. 模糊分析设计在石油工业中的应用. 北京:石油工业出版社,1993,37~44.
[67] 谢海兵,恒冠仁,郭尚平等. PEBI 网格二维两相流数值模拟. 石油学报,1999,20(2):57~61.
[68] 谢鸿政,杨枫林编. 数学物理方程. 科学出版社,北京,2001,8:272~278.
[69] 胥元刚,张琪. 变裂缝导流能力下水力压裂整体优化设计方法. 大庆石油地质与开发,2000,19(2),40~42.
[70] 徐文,高爽惠. 数值模拟中网格方向的确定. 石油勘探与开发,1999,26(1):58~60.
[71] 徐振峰,向忠远,郭宏,申坤,吕亿明. 低渗透油田地层堵塞因素分析. 特种油气藏,2005,12(1):87~89.
[72] 许泽君,路占军等. 太 79 井砂砾岩储层大型压裂技术研究与实践. 油气井测试,2008,27(2):43~45.

[73] 燕亚娟等译. 高性能压裂液替代常规压裂液. 国外油田工程,2003,19(10):10~12.
[74] 杨建刚. 人工神经网络实用教程. 杭州:浙江大学出版社,2001:148~157.
[75] 杨泽超,王兴文. 温度影响的压后压力降落分析,油气井测试. 2007,16(1)8~11.
[76] 杨正明,邱勇松,张训华,黄立信. 注入水中的悬浮颗粒对特低渗透油藏开发效果的影响. 石油勘探与开发,2002,29(4):106~108.
[77] 易绍金,梅平. 酶技术在油气生产中的应用研究. 湖北化工,2002,(3):26~27.
[78] 尹定. 不规则多边形有限差分网格方法及其在油藏数值模拟中的应用. 石油学报,1990,11(3):82~86.
[79] 曾明,于金峰,杨承林,苗国生. 卫城油田特低渗油藏吸水渗透率下限图版的制作. 断块油气田,1998,5(6):42~43,47.
[80] 张朝举,张绍彬,谭明文等. 预防支撑剂回流的纤维增强技术实验研究. 钻采工艺,2005,28(4):90~94.
[81] 张立明. 人工神经网络的模型及其应用. 上海:复旦大学出版社,1993:212~216.
[82] 张士诚等编. 低渗透油气藏增产技术新进展. 北京:石油工业出版社,2006.
[83] 张文明等. 高渗透地层中裂缝压力曲线斜率的分析. 国外油田工程,2001,07.
[84] 张毅,马兴芹,靳保军. 压裂支撑剂长期导流能力试验. 石油钻采工艺,2004,26(1):59~61.
[85] 赵冀,李春兰,王文清等. 西峰白马区润湿反转剂驱模拟研究. 西南石油学院学报,2006,28(6):74~77.
[86] 赵金洲,郭建春. 水力压裂效果动态预测,石油钻采工艺,1995,17(6):55~61,88.
[87] 赵跃华,王敏,樊社民. 宝浪油田储层渗流参数特征及油层伤害机理研究. 河南石油,16(1),2002:23~27.
[88] 郑亚斌,任志刚,郭广吉. 国内低阻油层解释方法研究进展. 油气井测试,2003,12(5):14~16.
[89] 朱维耀,鞠岩,赵明,陈权,杨正明. 低渗透裂缝性砂岩油藏多孔介质渗吸机理研究. 石油学报,2002,23(6):56~59.
[90] 朱玉双,曲志浩,孙卫,阎林,梁晓伟,程行海,贾自力,马广明. 低渗、特低渗油田注水开发见效见水受控因素分析——以鄯善油田、丘陵油田为例. 西北大学学报(自然科学版),2003,33(3):311~314.
[91] Almond,S. W. ,Bland,W. E. and Ripley,H. E. The Effect of Break Mechanisms on Gelling Agent Residue and Flow Impairment in 20/40 Mesh Sand,paper CIM 84-35-30,presented at the 35th Annual Technical Meeting of Petroleum Society of CIM and Canadian Association of Drlling Engineers,Calgary,Alberta,Canada (June 10~13,1984).
[92] Almond,S. W. and Garvin,T. R. High Efficiency Fracturing Fluids for Low Temperature Reservoirs,presented at the 31st Annual Southwestern Petroleum Short Course,Lubbock,Texas,USA (1984),76~88.
[93] Aron Behr,George Mtchedlishvili,Torsten Friedel,Friedel Haefner. Consideration of Damaged Zone in Tight Gas Reservoir Model with Hydraulically Fractured Well. prepared for presenta-

tion at the SPE European Famation Damage Conference held in The Hague, Netherlands, 13 ~ 14 May, 2003.

[94] Arthur Bale, Leif Larsen, David Tudor Barton, Statoil, and Alastair Buchanan. Propped Fracturing as a Tool for Prevention and Removal of Formation Damage, SPE 68913, prepared for presentation at the SPE European Formation Damage Conference held in The Hague, The Netherlands, 21 ~ 22 May 2001.

[95] A. S. Demarchos, A. S. Chomatas, M. J. Economides. Pushing the Limits of Hydraulic Fracture Design, SPE 86483, prepared for presentation at the SPE International Symposium and Exhibition on Famation Damage Control held in Lafayette, Lousiana, U. S. A, 18 ~ 20 February 2004.

[96] Badr M. Al-Harbi, SPE, and Saud A. BinAkresh. A Successful Full-Field Reservoir Characterization Story Utilizing Pressure Transient Analysis. 2009, SPE120724.

[97] Bobby D. Poe. Production Performance Evaluation of Hydraulically Fractured Wells. SPE 59758, 2000: 1 ~ 10.

[98] Brannon, H. D. and Pulsinelli, R. J. Breaker Concentrations Required to Improve the Permeability of Proppant Packs Damaged by Concentrated Linear and Borate-Crosslinked Fracturing Fluids. SPE20135, 1992.

[99] Brannon, H. D. and Tjon, R. M. Biotechnological Breakthrough Improves Performance of Moderate to High-Temperature Fracturing Applications. SPE 28513, 1994.

[100] Brian "BJ" Davis. William D. Wood. Maximizing Economic Return by Minimizing or Preventing Aqueous Phase Trapping During Completion and Stimulation Operations. SPE 90170, prepared for the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Houston, Texas, U. S. A, 26 ~ 29 September, 2004.

[101] Britt L K1. Optimized oilwell fracturing of moderate-permeability reservoirs. SPE14371.

[102] Cantu, L. A. and Boyd, P. A. Laboratory and Field Evaluation of a Combined Fluid-Loss Control Additive and Gel Breaker for Fracturing Fluids, paper SPE18211 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA (October 2 ~ 5, 1988).

[103] Connell ML, Howard R G. Newdown hole tool can solve depth control problems in coiled tubing fracturing. SPE 74834, 2002.

[104] C. S. DeVine, ect. Polymeric Damage and a Cost Effective Method for Damage Removal from Wells. 27 ~ 30 September 1998. SPE49249.

[105] Ding Zhu. A Comprehensive Model of Minifrac Pressure Behavior With Foam Fracturine Fluids. SPE 25846(1993).

[106] Ding Zhu. The Effect of Temperature on Minifrac Pressure Decline. SPE 22874(1991).

[107] D. Ilk, J. A. Rushing, SPE, and R. B. Sullivan, and T. A. Blasingame. Evaluating the Impact of Waterfrac Technologies on Gas Recovery Efficiency: Case Studies Using Elliptical Flow Production Data Analysis. 2007 SPE110187 - MS.

[108] Gall, B. L. and Raible, C. J. Molecular Size Stuides of Degraded Fracturing Fluid Polyments, paper SPE13566 presented at the SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium, Phoe-

nix, Arizona, USA (April 9 ~ 11, 1985).

[109] Gilbert J, Green street C. Applications of pinpoint fracturing in the cooper basin, Australia. SPE 97004, 2004.

[110] G. C. Howard, C. R. Fast. Hydraulic Fracturing. Society of Petroleum Engineers of AIME, 1970.

[111] Hawkins, G. W. Laboratory Study of Proppant-Pack Permeability Reduction Caused by Fracturing Fluids Concentrated During Closure. paper SPE18261, 1988.

[112] Heinemann, Z. E, Brand, C. , Munka, M. , etc. Modelling Reservoir Geometry with Irregular Grids, the paper SPE18412 presented at the 1991 SPE Reservoir Engineering, may. 225 ~ 232.

[113] Hinkel, J. J. Breaker System for High Viscosity Fluids. U. S. Patent No. 4, February 10, 1981.

[114] H. A. Nasr-El-Din, ect. A Study of Gel Degradation, Surface Tension, and Their Impact on the Productivity of Hydraulically Fractured Gas Wells. 11 ~ 14 November 2007 SPE 109690.

[115] H. A. Nasr-El-Din, ect. Laboratory Studies of in-Situ Generated Acid To Remove Filter Cake in Gas Wells. 9 ~ 12 October 2005. SPE 96965.

[116] H. D. Brannon and C. J. Stephenson, and E. R. Freeman, J. J. Renkes, and A. R. Rickards. Critical Review of Industry-Standard Specifications for Frac Sand and Implications on Source Qualification for Use in Today's Typical Fracturing Applications. 2008, SPE116089 – MS.

[117] Jan Erik Hanssen and Ping Jiang, ect. New Enzyme Process for Downhole Cleanup of Reservoir Drilling Fluid Filtercake. 16 ~ 19 February 1999. Spe 50709.

[118] J. Daniel Arthur, Brian Bohm, Bobbi Jo Coughlin, and Mark Layne. Evaluating the Environmental Implications of Hydraulic Fracturing in Shale Gas Reservoirs. 2009. SPE121038 – MS.

[119] J. Paktinat, J. A. Pinkhouse, C. Williams, G. A. Clark, G. S Penny. Field Case Studies: Damage Preventions Through Leakoff Control of Fracturing Fluids in Marginal/Low pressure reservoirs. SPE 100417, prepared for presentation at the 2006 SPE Gas Technology Symposium held in Calgary, Alberta, Canada, 15 ~ 17 May, 2006.

[120] K. G. Nolte. A Systematic Method for Applying Fracturing Pressure Decline :Part 1. SPE 258451.

[121] Lin Fu, Brian Pethica, ect. F NMR Study of Ovalbuoin Diffusion in Guar Fiter Cake. 28 February2 March 2007 SPE 106461.

[122] Lonnes S B, Nygaard K J, Soerm W A. Advanced multi - zone stimulation technology. SPE 95778, 2002.

[123] Lynn H. B, Bates R, Layman M. Natural fracture characterization using P wave reflection seismic data, VSP, borehole imaging logs and the insitustress field determination, SPE29595 1995:453 ~ 506.

[124] Marvin B. Smith. Probability Models for Petroleum Investment Decisions, J. Pet. Tech. . (May, 1970) 543 ~ 550.

[125] McConnell, B. : Fracturing Fluid High-Temperature Breaker for Improving Well Performance. SPE28219, 1994.

[126] McDaniel B W. Review of current fracture stimulation techniques for best economics in multilayer low-permeability reservoirs. SPE 98025, 2005.

[127] McKenzie, L. F. and Hughes, B. J. : Hydrocarbon Gels of Alumino Alkyl Acid Orthophosphates, paper SPE9007 presented at the 5th International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry. Stanford, California, USA (May 28 ~ 30, 1980).

[128] Michels, P. C. and Clark, D. S. . Pressure Dependence of Enzyme Catalysis, Symposium Series. Washington, D. C. , USA, American Chemical Society (1992), 498, 108 ~ 121.

[129] Misak, W. D. Temperature-Stable Aqueous Gels. U. S. Patent No. 3, (November 25, 1975).

[130] Mondshine, T. C, Process for Decomposing Polysaccharides in Alkaline Aqueous Systems. U. S. Patent No. 5, 253, 711 (October 19, 1993).

[131] M. A. Siddiqui, ect. Evaluation of Special Enzymes as a Means to Remove Formation damage Induced by Drill-in Fluids in Horizontal Gas Wells in Tight Reservoirs. 5 ~ 8 April 2003. SPE 81455.

[132] M. B. Alotaibi, ect. An Optimozed Method to Remove Filtercake Formed by Formate Based Drill-in Fluid in Extended Reach Wells. 30 October-1 Nobember 2007. SPE 109784.

[133] M. B. Alotaibi, ect. Chemical Treatments for Removal of Drill-in-Fluid Damage in Horizontal-MultilateralGas wells: Lab Studies and Case Histories. 13 ~ 16 June 2005 SPE 94043.

[134] M. B. Al-Otaibi, ect. Wellbore Cleanup by Water Jetting and Specific Enzyme Treatments in Multilateral Wells: A Case Study. 2 ~ 4 March 2004.

[135] M. C. Vincent: Proving it-A Review of 80 Published Field Studies Demonstrating the Importance of Increased Fracture Conductivity. SPE 77675, prepared for the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in San Antonio, Texas, U. S. A, 29 September to 2 October, 2002.

[136] M. E. Brady, ect. Near Wellbore Cleanup in Openhole Horizontal Sand Control Completions: Laboratory Experiments. 23 ~ 24 February 2000. SPE 58785.

[137] M. Mayerhofer, S. Demetrius, and L. Griffin, Downhole Tiltmeter Fracture Mapping : Finally Measuring Hydraulic Fracture Dimensions, SPE46194.

[138] M. N. Bulova; A. N. Cheremisin et al. Evaluation of the Proppant-Pack Permeability in Fiber-Assisted Hydraulic Fracturing Treatment for Low Permeability Formations. SPE 100556, prepared for presentation at the 2006 SPE Gas Technology Symposium held in Calgary, Alberta, Canada, 15 ~ 17 May, 2006.

[139] M. Ramurthy; B. Lyons; D. P. Magill. Hybrid Fracture Stimulation in Underpressured Coals. SPE 100588, prepared for presentation at the 2006 SPE Gas Technology Symposium held in Calgary, Alberta, Canada, 15 ~ 17 May, 2006.

[140] Nolte K G. Determination of Fracture Parameters From Fracturing Pressure Decline. paper SPE 8341 (1979).

[141] Nolte, K. G. . Fracturing Fluids Breaker System Which Is Activated by Fracture Closure. U. S. Patent No. 4, 506, 734 (March 26, 1985).

[142] Norman, L. R. , Hollenbeak, K. H. and Harris, P. C. Fracture Conductivity Impairment Removal, paper SPE 19732 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San

Antonio, Texas, USA (October 8 ~ 11, 1989).

[143] Norman, R. O. Principles of Organic Synthesis. London, UK, Methuen & Co., Ltd. (1968).

[144] Olejniczak S J, Wwaren J A, Dlmstead C C. Fracturing bypassed pay intubingless completions. SPE 56467, 2001.

[145] Parker, M., Slabaugh, B., Walters, H. New Hydraulic Fracturing Fluid Technology Reduce Impact on The Environment Through Recovery And Reuse. SPE80590, 2003.

[146] Peles, J. and Wardlow, R. W. Maximizing Well Production with Unique Low Molecular Weight Frac Fluid. SPE77746, 2002.

[147] Peles, J. Maximizing Well Production with Unique Low Molecular Weight Frcturing Fluid. SPE77748, 2002.

[148] Penny, G. S. An Evaluation of the Effects of Environmental Conditions and Fracturing Fluids upon the Long-Term Conductivity of Proppants. paper SPE16900 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA (September 27 ~ 30, 1987).

[149] Phillip C. Harris, Harold G. Walters, and Jason Bryant. Prediction of Proppant Transport from Rheological Data. 2008 SPE115298 – MS.

[150] Pope, D. S., Leung, L. K., Gulbis, J. and Constien, V. G.. Effects of Viscous Fingering on Fracture Conductivity, paper SPE28511 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans, Louisiana, USA, Sep., 1994.

[151] P. Leschi, ect. Delayed ~ Release Acid System for Cleanup of Al Khalih Horizontal Openhole Drains. 15 ~ 17 February 2006. SPE 98164.

[152] Robinson, G.., Ross-Murphy, S. B. and Morris, E. R. Viscosity Molecular Weight Relationships, Intrinsic Chain Flexibility, and Dynamic Solution Properties of Guar Galactomannan, Carbohydrate Research (1982), 17 ~ 32.

[153] R. E. Harris, ect. New Applications tor Enzymes in Oil and Gas Production 20 ~ 22 October 1998 467 ~ 475 SPE 50621.

[154] Sheppard, C. S. and Kamath, V. R., Azo and Peroxide Free Radical Initiators: What They Work. 33rd Annual Technical Conference of Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc. (February 7 ~ 10, 1978).

[155] Shuzhi Liu, Shuquan Ren, Jinzhou Zhao. The fracturing technique to limit hydraulic fracture height growth put into effect successfully in xinjiang oil field SPE395161.

[156] Soliman M Y. Technique for Considering Fluid Compressibility and Temperature Changes in Mini-Frac Analysis. SPE 15370 (1986).

[157] Stephen W. Almond, ect. Utilization of Biologically Generated Acid for Dirlling Fluid Damage Removal and Unifor Acid Placement Across Long Formation Intervals. 15 ~ 16 May 1995 SPE 30123.

[158] Talbot D M, Hemke KA1 Stimulation fracture height controlabove water or depleted zones SPE603181.

[159] Tingxue Jiang, et al, The study of performance prediction of treatment wells in low permeability

and abnormal high pressure gas reservoirs, SPE 77463, prepared for presentation at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in San Antonio, Texas, 29 September – 2 October 2002.

[160] Volk, L. J. , Carroll, H. B. , Gall, B. L. , Raible, C. J. Method for Evaluation of Formation Damage due to Fracturing Fluids, SPE/DOE 11638, 1983.

[161] Walles, W. E. , Williamson, T. D. and Tomkinson, D. L. , Method for Testing Subterranean Formations, U. S. Patent No. 4, 741, 401 (May 3, 1988).

[162] Walles, W. E. , Williamson, T. D. and Tomkinson, D. L. Method for Testing Subterranean Formations. U. S. Patent No. 4, 741, 401 (May 3, 1988).

[163] Weaver, J. , Gdanski, R. guar Gum Degradation: A Kinetic Study. SPE80226, 2003.

[164] Weaver, J. , schmelzl, Jamieson, E. M. New Fluid Technoligy Allows fracturing Without Inernal Breakers. SPE75690, 2002.

[165] Wright, C. A. , Davis, E. J. , Downhole Tiltmeter Fracture Mapping : Finally Measuring Hydraulic Fracture Dimensions, SPE46194.

[166] Xiao Dan-feng and Li Cun-rong, Liu Qi, Zhao Chang-ming, Huang Wenming, and Zhang Ming-hui. Optimized Fracturing Engineering Design for Buried Hill Reservoirs. 2009, SPE121016 – MS.

[167] Y. Liu; P. B. Gadde; M. M. Sharma. Proppant Placement Using Reverse-Hybrid Frcas. SPE 99580, prepared for presentation at the 2006 SPE Gas Technology Symposium held in Calgary, Alberta, Canada, 15 ~ 17 May, 2006.